

ЦЕННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ-ПРИМЕСИ В УГЛЯХ

VALUABLE TRACE ELEMENTS IN COAL

RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES • URAL DIVISION
KOMI SCIENTIFIC CENTRE • INSTITUTE OF GEOLOGY

Ya.E. Yudovich, M.P. Ketris

VALUABLE
TRACE ELEMENTS
IN COAL

EKATERINBURG, 2006

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК • УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
КОМИ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР • ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ

Я.Э. Юдович, М.П. Кетрис

ЦЕННЫЕ
ЭЛЕМЕНТЫ-ПРИМЕСИ
В УГЛЯХ

ЕКАТЕРИНБУРГ, 2006

dithology.ru

УДК 550.4 + 553.9 + 552.5

Юдович Я.Э., Кетрис М.П. **Ценные элементы-примеси в углях.** Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 538 с. ISBN 5-7691-1698-6.

Монография является непосредственным продолжением книги авторов «Токсичные элементы-примеси в углях», изданной в 2005 г., где были даны очерки геохимии 23 токсичных элементов (Hg, As, Se и др.). Здесь рассмотрены остальные элементы-примеси, которые относят к категории «ценных». В их числе Au, Ag, Li, Cs, Sc, Y, REE, PGE, Ga, W и ряд других – всего около 40. Полное описание тех из них, которые одновременно являются и токсичными (например Hg, Pb, Mn, Cr), и тех, очерки геохимии которых ранее были опубликованы отдельными изданиями (Ge, V, U, Th, As, Se), здесь опущено, но в целях полноты изложения указанные очерки также приведены в форме кратких выводов.

В серии составленных по единому плану очерков исследуются все известные факторы, контролирующие содержание, распределение, формы нахождения и генезис ценных элементов в углях, причем упор сделан на выявление генезиса аномальных концентраций, достаточных для организации рентабельного попутного извлечения указанных элементов из углей.

Основанная на анализе и обобщении самой современной информации, монография представит несомненный интерес для широкого круга геологов и геохимиков, а также для технологов имеющих дело с промышленным использованием углей.

Ил. 35. Табл. 86. Библиогр. 842 назв.

Ответственный редактор

доктор геолого-минералогических наук профессор **Ю.А. Ткачев**

Рецензенты

кандидат геолого-минералогических наук **И.Н. Бурцев**
кандидат геолого-минералогических наук **М.П. Тентюков**

Yudovich Ya.E., Ketris M.P. **Valuable Trace Elements in Coal.** Ekaterinburg: Uro RAN [The Urals Division of the Russian Acad. Sci.], 2006. 538 p. ISBN 5-7691-1698-6.

The book is a direct continuation of the author's book entitled as «Toxic Chemical Elements in Coal» published by URO RAN in 2005. In contrast to published (where the essays of 23 toxic trace elements in coal were presented), the essays of the other nearly 40 trace elements are presented there, such as Au, Ag, Li, Cs, Sc, Y, REE, PGE, Ga, W etc.

The book is highly enriched in new data and new conceptions. The authors hope that such book will be useful for many specialists in the field of geochemistry, mineralogy and coal processing.

Figs. 35. Tables 86. Ref. 842.

Editor-in-chief Prof. Yu.A. Tkachev

Reviewers

candidate of geol.-miner. sciences **I.N. Burtsev**
candidate of geol.-miner. sciences **M.P. Tentjukov**

ISBN 5-7691-1698-6

Ю ПРПТ-2006-5(6)-221 ПТВ-2006
8П6(03)1998

© Я.Э. Юдович, М.П. Кетрис, 2006 г.
© Институт геологии Коми НЦ УрО
РАН, 2006 г.

Данная монография является непосредственным продолжением книги авторов «Токсичные элементы-примеси в ископаемых углях», изданной в 2005 г. [328]. Как известно [302, с. 96], в России принята типизация химических элементов, входящих в неорганическое вещество (НОВ) углей, согласно которой они разделяются на:

а) ценные и потенциально ценные (Ge, U, Ga, Pb, Zn, Mo, Se, Au, Ag, PGE; V, Cr, Ni, W, B, Hg;

б) токсичные и потенциально токсичные (Hg, As, Be, F; Pb, V, Ni, Cr, Mn);

в) технологически вредные (S, P, As, Cl);

г) технологически полезные (Mo, Ni, Co, Sn, Zn), в основном при конверсии углей в жидкое топливо.

Как и в любой типизации, основанной на технологических, а не на научных критериях, здесь легко найти логические несообразности, главной из которых является, конечно, попадание одних и тех же элементов в разные группы (Pb, Hg) или, наоборот, произвольное отнесение элемента только в одну группу. Например, среди «ценных» элементов отчего-то не оказалось такого важного редкого элемента, как бериллий, а среди токсичных нет урана и тория, хотя вопросам радиационной опасности, связанной с сжиганием углей, обогащенных ураном и торием, посвящена значительная литература [316, 329]. Точно так же трудно понять, отчего среди токсичных элементов не оказалось селена, атмосферная эмиссия которого при пылеугольном сжигании углей составляет по меньшей мере 50 % [326, 684], а среди ценных нет РЗЭ (редкоземельных элементов), хотя в России известны месторождения бурых углей с промышленными содержаниями РЗЭ в золе [245].

Как правильно отмечает В.В. Середин [245, с. 456], «в зависимости от геохимического типа металлоносные угли могут либо использоваться в качестве сырья для попутного получения ценных металлов (Ge, Ga, Sc, REE, Au и др.), либо создавать при добыче, обогащении и сжигании серьезные проблемы для окружающей среды (As, Sb, Hg, Se, Be и др.). Некоторые из них (например ураноносные) могут представлять экономический интерес и одновременно являться источником экологических проблем».

Все это означает, что разделение элементов-примесей в углях на группы по технологическому признаку весьма условно и в сильной степени зависит от вещей «ненаучных», в частности от текущей экономической конъюнктуры и степени технического прогресса в промышленности, связанной с использованием угля (например, в энергетике) (рис. 1). Ясно, что в **научной** литературе было бы предпочтительнее использовать какую-либо геохимическую (а не технологическую) классификацию элементов-примесей в углях. Удобна классификация А.И. Перельмана, использованная нами в пя-



Рис. 1. Соотношение групп химических элементов-примесей, показанное с помощью кругов Эйлера

ти монографиях по геохимии углеродистых биолитов – углей и черных сланцев [324, 328, 330, 331, 828].

Самым правильным было бы издание единой монографии по геохимии НОВ углей в двух частях: 1) общетеоретической и 2) очерков по отдельным элементам. К сожалению, этот логичный замысел практически неосуществим ввиду огромного объема такой книги (около 150 печатных листов!). Поэтому в длительном процессе издания она распалась на ряд самостоятельных книг. Были опубликованы в качестве отдельных монографий или брошюр: общетеоретическая часть под названием «Неорганическое вещество углей» [324], шесть крупных очерков геохимии отдельных элементов в углях – урана [329], германия [321], тория [316], мышьяка [323], ванадия [319] и селена [326], монография по 23 токсичным элементам [328] (включающая также очерки по U, Th, As, V, но в сокращенном по сравнению с отдельными изданиями) изложении.

В настоящую книгу вошли почти все остальные материалы по геохимии около 40 отдельных элементов-примесей в углях: Li, Cs; Ag, Au; Sr, Ba; Sc, Y + REE, Ga; Ti, Zr, Hf, Sn, Nb, Ta, W, Re; Br, I; In; PGE. Среди них читатель найдет и такие, которые ранее почему-то не включались в число «ценных» – таковы, например, редкоземельные элементы и ряд других.

Хотя структура очерков по каждому элементу осталась такой же, как в книге «Токсичные элементы-примеси в углях», обратим внимание читателей на некоторые отличия, свойственные очеркам данной книги (табл. 1).

По нашей просьбе текст очерков по редкоземельным элементам (РЗЭ), скандию и платиноидам (РДЕ) был любезно просмотрен лучшим российским специалистом в области металлоносных углей В.В. Серединым из ИГЕМ РАН, который сделал множество ценных замечаний. Мы использовали также предложенные им новые оценки бортовых («рудных») содержания ряда редких элементов в золах металлоносных углей, представляющих промышленный интерес для извлечения. В.В. Середин [245, с. 453] называет «металлоносными» такие угли, в которых «концентрации элементов-примесей в 10 и более раз превышают средние для углей содержания». Эти числа очень сильно отличаются (в сторону повышения) от рекомендованных ранее в известной книге «Ценные и токсичные элементы в товарных углях России» [89] без сколько-нибудь серьезного технико-экономического

Таблица 1

Сравнение структуры очерков по отдельным элементам в двух монографиях

| Тематическое подразделение очерка | «Токсичные элементы-примеси в ископаемых углях» [328] | Данная монография |
|--|---|---|
| Факторы, контролирующие распределение данного элемента в угольном пласте (зольность, петрографический состав угля, положение пробы в колонке пласта) | Не рассматривались (за исключением очерков по As, Se, Hg) | Подробно рассматриваются для всех ценных элементов |
| Вопросы генезиса аномальных концентраций данного элемента в углях | Рассматривались, но очень кратко | Рассматриваются в деталях |
| Поведение данного элемента в процессах сжигания углей на ТЭС | Рассматривалось весьма детально | Отмечается, но очень кратко |
| Очерк геохимии Rb | Довольно детальный | Дан только реферативно |
| Очерк геохимии Tl | —”— | —”— |
| Очерк геохимии Be | —”— | —”— |
| Очерк геохимии Ge | Не рассматривался, поскольку не является токсичным | Дан только реферативно, поскольку опубликован в виде отдельной монографии [321] |
| Очерк геохимии Th | Довольно детальный; полностью опубликован в виде отдельной брошюры [316] | Дан только реферативно |
| Очерк геохимии V | Довольно детальный; полностью опубликован в виде отдельной монографии [319] | —”— |
| Очерк геохимии U | Довольно детальный; полностью опубликован в виде отдельной монографии [329] | —”— |
| Очерк геохимии B | Довольно детальный | —”— |
| Очерк геохимии Hg | Весьма детальный; полностью опубликован в виде двух статей [829, 830] | —”— |
| Очерк геохимии Pb | Довольно детальный | —”— |
| Очерк геохимии As | Весьма детальный; полностью опубликован в виде отдельной брошюры [323] и статьи [827] | —”— |
| Очерк геохимии Se | Довольно детальный; полностью опубликован | —”— |

Окончание табл. 1

| Тематическое подразделение очерка | «Токсичные элементы-примеси в ископаемых углях» [328] | Данная монография |
|-----------------------------------|---|-------------------|
| Очерк геохимии Сг | в виде отдельной брошюры [326] | —”_ |
| Очерк геохимии Мп | Довольно детальный | —”_ |
| Очерк геохимии Со | —”_ | —”_ |
| Очерк геохимии Ni | —”_ | —”_ |
| | | —”_ |

обоснования. Заметим, впрочем, что и эти новейшие рекомендации, хотя и более реалистичные, также не сопровождаются таким обоснованием. Например, в России «германиеносными» считаются коксующиеся угли с содержанием германия 3–4 г/т (что составляет не 10, а лишь 1.5–2 кларка). Что касается углей энергетических, то для них, согласно расчетам А.Я. Каца*, бортовое содержание Ge колеблется от 15 до 50 г/т в зависимости от региона добычи и некоторых других параметров. В частности, для Минусинского бассейна оно составляет 25 г/т.

Рукопись уже находилась в издательстве, когда, по нашей просьбе, ее успел просмотреть второй ведущий российский специалист по геохимии углей – докт. г.-м. наук С.И. Арбузов (Томский политехнический институт), давший нам несколько ценных замечаний.

Это весьма объемное издание было бы невозможным без бюджетного финансирования, обеспеченного директором Института геологии акад. Н.П. Юшкиным.

К сожалению, никакое, даже самое оперативное, обобщение не может утнаться за постоянным притоком в литературу массы новых данных. Поэтому опубликованные ранее [328] очерки по токсичным элементам в какой-то степени уже устарели: ведь за прошедшие 2–3 года с момента их составления литература продолжала непрерывно прибывать. Чтобы снабдить читателя новейшими данными, в конце кратких рефератов по токсичным элементам мы помещаем небольшую библиографическую справку «Некоторые новые данные».

* Личное сообщение С.И. Арбузова, апрель 2006 г.

Глава 1

ТИПИЧНЫЕ КАТИОНОГЕННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ-ЛИТОФИЛЫ: Li, Rb^{*1}, Cs, Tl^{*}, Sr, Ba, Ra

В этой группе литий, рубидий и цезий образуют подгруппу редких щелочей, способных к изоморфному замещению породообразующих K и Na (а Li – также и Mg), стронций и барий – типичные «малые» щелочноземельные элементы, но первый является аналогом Ca, тогда как второй чаще проявляет изоморфизм с K. Ультраредкий радий с угольным кларком порядка 10^{-7} г/т сходен с Ca, но особенно – с Ba. Особняком стоит таллий, имеющий двойственные лито- и сульфофильные свойства. В качестве элемента-литофила Tl больше всего сходен с рубидием (и соответственно – с калием), а в качестве сульфофила ассоциируется с сульфидами Fe, Pb, Mo, Co, Ni, As, Sb, Bi.

1.1. ЛИТИЙ

Литий был обнаружен в зольных уносах газового завода, работавшего на угле, в 1927 г. [719].

1.1.1. ОСОБЕННОСТИ ГЕОХИМИИ ЛИТИЯ В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА

Миграционные характеристики лития в зоне гипергенеза сходны с характеристиками Mg и K: в гумидных ландшафтах он энергично выносится, а в аридных менее подвижен [196]. Фоновые содержания Li в пресных водах составляют 5–10 мкг/л [280, 282]. По данным для подземных пресных вод 10 тропических и субтропических регионов (средняя минерализация 185 мг/л и pH = 6.4), общее среднее содержание Li составляет 2.2 мкг/л при колебаниях от 1.2 (субтропические леса) до 3.8 мкг/л (влажная саванна) [296, с. 73]. В болотных водах умеренно-влажного климата (средняя минерализация 89.5 мг/л и pH = 5.7) кларк лития по оценке С.Л. Шварцева равен 7.7 мкг/л [296, с. 109]. По усредненным данным 94 анализов подземных вод Кузбасса (минерализация составляет 758 мг/л и pH 7.53), содержание Li 16.5 мкг/л [73]. В слабокислых и слабощелочных гидротермах вулканических областей находили до 48.9 мг/кг Li. Обычно это углекислые хлоридные, хлоридно-гидрокарбонатные и гидрокарбонатные воды. В камчатских гидротермах концентрации Li варьируют в широком диапазоне от 0.03 до 6.1 мг/л с максимумом в хлоридно-натриевых гидротермах [273].

¹ Здесь и далее звездочкой помечены символы токсичных химических элементов, рассмотренных в монографии [328].

Огромные концентрации Li отмечались в платформенных рассолах, связанных с эвапоритовыми толщами – до 100–300 мг/кг! Наиболее вероятной формой переноса Li считают ион Li^+ , а в крепких хлоридных рассолах – молекулу LiCl^0 [18]. О возможном выщелачивании лития из каменных углей может свидетельствовать его присутствие в шахтных водах. Так, в шести пробах шахтных вод Донбасса содержания растворенного Li колеблются от 1 до 142 мг/л, причем в пяти случаях они выше украинского ПДК (30 мг/л) [607].

Биофильность лития считается низкой. В сухом тотальном планктоне содержится в среднем 6 г/т Li, что дает коэффициент биологического поглощения (КБП) всего около 30 [330], в почвах – 24 г/т Li [768], в черных сланцах по двум оценкам кларк Li составляет 33 и 37 г/т [330].

В торфах юга Западной Сибири в среднем по 1521 анализу содержится 17.7 г/т Li [160]. Зольность торфов, к сожалению, не указана (хотя, скорее всего, полученная цифра относится к золе, а не к торфу). В межгорном торфянике Филиппи (греческая Македония) по шести пробам из трех скважин ручного бурения, вскрывших залежь в интервале 2.1–6.7 м от поверхности, содержания Li составляют 10–60 г/т золы [584, р. 1479]; при средней зольности 34.3 % это дает 39 г/т золы Li^2 . Эти данные, по-видимому, указывают на отсутствие накопления лития в торфах.

1.1.2. ОЦЕНКИ УГОЛЬНЫХ КЛАРКОВ

В 1985 г. кларки Li в углях были определены с низкой точностью ввиду малочисленности исходных выборок; они составили для бурых и каменных углей 20 ± 7 и 25 ± 8 г/т, а для их зол 80 ± 15 и 150 ± 90 г/т соответственно [331, с. 20].

Тем не менее, в свете последующих оценок они оказались вполне правдоподобными; например, мировое среднее, которое дал в своей сводке Д. Свейн в 1990 г. – около 20 г/т [768], для углей восьми штатов Аппалачского бассейна средние содержания Li изменяются от 16.1 (Вирджиния) до 29.3 г/т (Алабама) [473]. Гораздо более низкой цифрой оценивал В.Р. Клер фоновое содержание лития в углях бывшего СССР – 6 г/т [117, с. 68]. Согласно оценке В. Боушки и И. Пешека [374], кларк Li (среднее геометрическое по 2230 анализам) для бурых углей мира составляет 7.2 г/т. По данным 306 анализов, ближе не охарактеризованных китайских углей фоновые содержания Li находятся в интервале от 2 до 37 г/т при среднем арифметическом 13 г/т [557, р. 45].

1.1.3. НОВЫЕ ОЦЕНКИ

Новый расчет кларков Li, выполненный М.П. Кетрис в 2004 г., показал, что подключение к оценке большого количества новых анализов по ранее слабо изученным (или вовсе не изученным) углям привело к следующим результатам (г/т) (рис. 2):

бурые угли (44 выборки, около 4.9 тыс. анализов): 10 ± 1 (уголь) и 49 ± 4 (зола);

каменные угли (84 выборки, около 11.9 тыс. анализов): 14 ± 1 (уголь) и 82 ± 5 (зола).

² Наши расчеты.

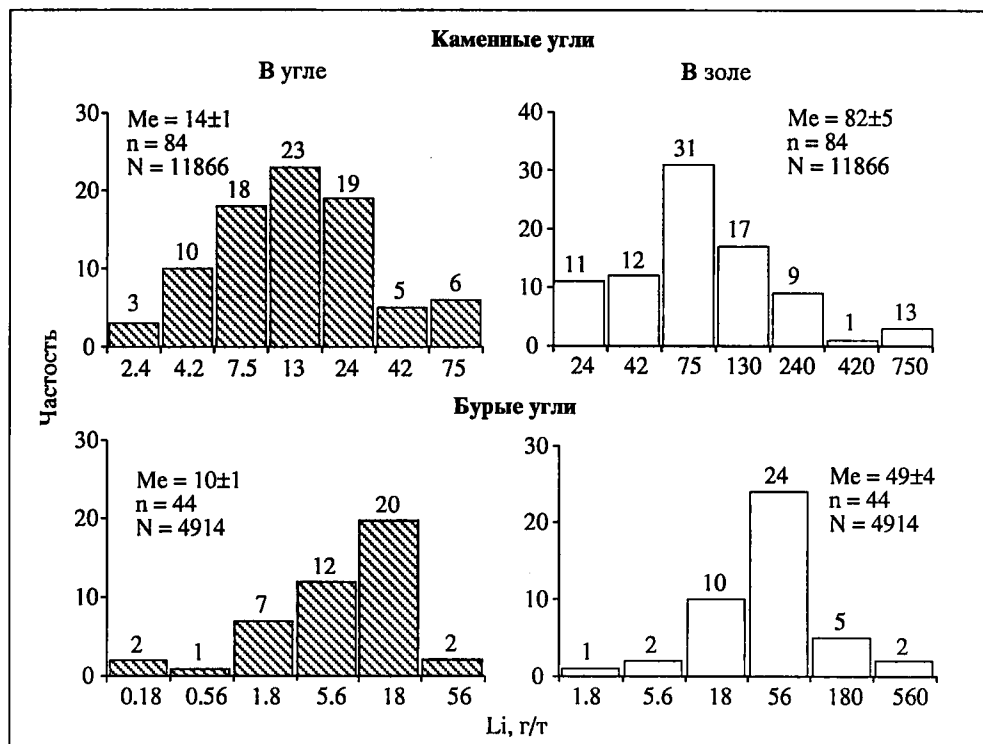


Рис. 2. Частотное распределение Li в углях мира.
N – число анализов, n – число выборок, Me – медианное содержание

Таким образом, кларк Li как в каменных ($25 \Rightarrow 14$ г/т), так и в бурых углях ($20 \Rightarrow 11$ г/т) понизился вдвое. Столь же сильно снизились и зольные кларки Li: $80 \Rightarrow 49$ г/т (зола бурых углей) и $150 \Rightarrow 82$ г/т (зола каменных углей). Как видно из рис. 2, большая дисперсия и «неправильный» вид графика, особенно для бурых углей (с резкой левой асимметрией), подсказывают, что по мере накопления данных угольные кларки лития могут еще измениться (вероятно, в большую сторону).

Коэффициент углефилльности

Среднее содержание Li в золах углей – 65 г/т. Если, по Н.А. Григорьеву [68], принять кларк лития в осадочных породах равным 33 г/т, то коэффициент углефилльности получается равным $65/33 = \sim 2$, т. е. на уровне мировых угольных кларков литий является умеренно углефилльным элементом.

Среднее содержание Li в золах карбоновых и пермских углей Минусинского бассейна (333 анализа) составляет 57 г/т, а во вмещающих породах (116 анализов) – 43.4 г/т [9]. Расчет регионального коэффициента углефилльности дает значение 1.3. Таким образом, литий для минусинских углей – слабо углефилльный элемент.

1.1.4. НЕКОТОРЫЕ ЛИТИЕНОСНЫЕ УГЛИ

Несмотря на слабую в среднем углефилльность, имеются примеры углей, заметно обогащенных литием против угольного кларка.

Россия: разные угли

В полутораметровом (неназванном) угольном пласте Кизеловского бассейна методом ICP-MS была зафиксирована мощная аномалия Li – 230 г/т. Еще больше лития в углистых песчаниках кровли пласта (? из текста неясно) – 558 г/т. Хотя данных о зольности проанализированных проб не приводится, а геохимическая интерпретация в терминах «гидротермальной природы углеводородов» [271] имеет фантастический характер, приведенные данные представляют несомненный интерес.

Средние содержания Li в метаантрацитах Таймырского бассейна несколько повышены и составляют 26 г/т (максимальные – до 70.0 г/т). В угольных графитах также присутствует Li – соответственно 8 и 30 г/т [58, с. 214–215].

По данным 333 анализов, средние содержания Li (г/т) в трех месторождениях карбоновых и пермских каменных углей Минусинского бассейна составляют 7.0 (Бейское месторождение, $n = 57$), 11.5 (Изыхское, $n = 103$) и 9.1 (Черногорское, $n = 173$). Наибольшая аномалия Li, установленная в пласте 19 Изыхского месторождения, составляет 100 г/т, или 760 г/т в пересчете на золу [9].

Согласно российскому нормативу 1996 г., в качестве «минимального содержания, определяющего возможную промышленную значимость товарных энергетических углей», принято содержание Li 35 г/т угля и 175 г/т золы [89, с. 14]. Как видим, эти пороговые содержания примерно втрое выше кларковых.

Норвегия: палеогеновые бурые угли

В малозольных углях Шпицбергена Li является углефильным элементом: при средней концентрации не ниже 500–1000 г/т золы в отдельных пробах витрена содержания Li в золе доходят до 4000–5000 г/т! [385].

Польша: карбоновые каменные угли

Модальное содержание Li в польских каменных углях составляет 10 г/т, а в золе 100 (от 50 до 300 г/т) [813], что надо расценить как повышенное, поскольку это выше зольного кларка для каменных углей.

Испания: верхнекарбоновые каменные угли

Несомненно обогащены литием угли бассейна Puertollano в южной части Испании. По данным секционного опробования четырех пластов со средней зольностью³ около 21 % среднее содержание Li составляет 31 г/т с аномалиями до 131 г/т (пл. 1, мощностью около 4 м, припочвенная секция, уголь с $A^d = 36.50$ %, $S_{\text{общ}} = 2.04$ %). Значимая позитивная корреляция Li–Al указывает, как полагают, на алюмосиликатную форму его нахождения [342].

Турция: третичные лигниты

Из девяти угленосных районов Турции несколько повышенными содержаниями лития выделяются товарные лигниты регионов Южно-Мраморноморского и Эгейского: по данным 20 и 64 анализов среднее содержание Li здесь составляет 23 (4.6–117!) и 21 (1.8–138!) г/т, или в пересчете на золу – 85 и 81 г/т соответственно [779, р. 651, 653].

Китай: верхнепермские каменные угли

На западе китайской провинции Гуйчжоу из десятков пластов на 10 месторождениях была взята 71 среднепластовая бороздовая проба. По сравнению с геохимическим фоном для китайских углей, среднегеометрическое содержание Li здесь повышено и составляет 32 г/т при коле-

³ Наша оценка.

баниях от 0.1 (?) до 152 г/т. Максимум зафиксирован в пласте № 23 на месторождении Zhijin в угле с $A^d = 42.16\%$ и $S_{\text{tot}} = 2.66\%$ [417].

США: карбоновые каменные угли

В маломощном (< 0.5 м), но очень высококачественном ($A^d < 6\%$) пласте Амос (Иллинойский бассейн, СЗ Кентукки), фоновое содержание Li по данным девяти анализов составляет 1–5 г/т с небольшими аномалиями на уровне 10–13 г/т. Однако вследствие весьма низкой зольности угля, пересчет на золу дает в семи пробах повышенные содержания Li в диапазоне 110–190 г/т. Максимальное содержание зафиксировано в припочвенной секции длиной 8.2 см с зольностью 1.50 %. Заметим, что зола этой секции обогащена также не только литофилами (Sc, B, Zr, Ga, Ge, Nb), но и сульфо- и сидерофилами (Co, Ni, Sb, V) [554, p. 39–40].

1.1.5. УГОЛЬНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ

Сравнение содержания Li в золе включения витренизированной древесины (обломок ствола 3.5×0.15 м) с геохимическим фоном Li во вмещающих олигоценых туфах (д. Тополово, Вост. Родопы, Болгария) [456] позволяет вычислить зольный КК для лития:

Зола включения (3 пробы со средней зольностью 20.3 %) 147 г/т
 Туф 50 г/т
 Зольный КК 2.9

Таким образом, в данном случае зольный КК Li в 2 раза выше по сравнению с кларковым зольным КК для бурых углей, составляющим $49/33 = 1.5$.

Интересно сравнить содержание Li в витренизированных древесных включениях и в витрене из пластов. По табличным данным, приведенным Гр. Ескенази [456], нами сравниваются сопоставимые по зольности включения в олигоценых породах болгарского месторождения Волче Поле и в витрене из буроугольных пластов (табл. 2).

Как видим, литий в этих включениях не накапливается по сравнению с пластовым витреном (в отличие от многих других элементов), при том, что содержания его существенно разнятся во включениях с разным составом золы: в железистых золах лития больше.

Таблица 2

Сравнение содержаний Li в волчепольских угольных включениях и в витрене из пластов
 (составлено по данным Гр. Ескенази, 1991 г. [456])

| Показатель | Включения с высоким содержанием Fe в золе (Fe = 43.7 %) * | Включения с низким содержанием Fe в золе (Fe = 6.1 %) ** | Витрен из углей (Fe = 6.9 %) | 1:3 | 2:3 |
|----------------|---|--|------------------------------|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | | |
| A^d , % | 9.7 (7.8–10.4) | 4.8 (3.8–6.0) | 5.4 | 1.2 | 0.5 |
| Li в золе, г/т | 35 | 28 | 41 | | |
| Li в угле, г/т | 3.4 | 1.3 | 2.8 *** | | |

* Среднее по трем пробам из центральной части зональных включений.

** Среднее по двум пробам.

*** Пересчет с золы.

1.1.6. ФАКТОРЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Среди этих факторов могут быть зольность углей, их петрографический состав и положение пробы в вертикальном профиле угольного пласта. К сожалению, последние два почти не изучены.

Зольность

Весьма ощутимый кларк Li в глинах (46 г/т), заметно превышающий оценку его кларка в углях, показывает, что содержания Li должны сильно зависеть от зольности углей – конкретнее, от количества в них терригенной золы. Имеющиеся материалы по углям России [9], Болгарии [86; 787, р. 107], США [535, 536, 633, р. 29; 775], Канады [356, р. 30; 364], Австралии [715] это подтверждают.

Россия: Минусинский бассейн

В пермских каменных углях Минусинского бассейна содержание лития позитивно коррелирует с зольностью [9]: $Li\ (г/т) = 0.36 A^d\ (\%) + 3.28$. Для зол углей связь негативная: $Li\ (г/т) = -15.33 A^d\ (\%) + 104$.

Болгария: разные угли

В болгарских углях (Марица, Белоградчик, Пчеларово, Меден Бук) содержания Li по мере роста зольности увеличиваются, причем в месторождениях Бургас, Елхово, Перник, Волче Поле отмечены слабые максимумы Li в углях и углистых породах с зольностью ~ 50 и ~ 75 % или ~ 45 и ~ 70 % [78, с. 34]. Весьма любопытно распределение Li в углях Пчеларово – здесь зафиксирован минимум при $A \sim 40\ %$, еще резче выраженный для кривой содержания Li в золе. Между литотипами болгарских углей сколько-нибудь существенных различий в содержаниях Li не наблюдается. Все это свидетельствует о доминировании в болгарских углях минеральной формы $Li_{мин}$, скорее всего в составе терригенных слюд. Однако в зольных углях, богатых акцессорным турмалином, теоретически нельзя исключить присутствие некоторой доли Li и в составе последнего. Известно, что турмалины могут содержать до 2 % Li. В частности, в бурых углях нижнеплиоценового месторождения Елхово, по данным анализов 72 керновых проб из трех пластов, средние содержания Li околоскларковые. В ряду «уголь ($A^d = 23.3\ %$) $\Rightarrow \Rightarrow$ углистые породы ($A^d = 52.1$) \Rightarrow безугольные породы ($A^d = 86.0$)» содержания Li дают промежуточный максимум в углистых породах как в угле, так и в золе [86], г/т:

В угле 9 \Rightarrow 30 \Rightarrow 24,

В золе 46 \Rightarrow 54 \Rightarrow 27.

Такое распределение указывает на существенный вклад сорбционной фракции $Li_{сорб}$ в углистых породах, и необязательно в форме $Li_{орг}$. Не исключено, что это добавка Li, сорбированного на глинистом веществе. По такому же типу в этих углях распределены Ga и Rb.

Если расположить суббитуминозные олигоценовые угли Перникского месторождения и продукты их обогащения по возрастанию зольности [787, р. 107], то получим ряд (A^d , %, средние по четырем пробам каждого продукта): 18.9 (концентрат, топливо для ТЭС «Республика») \rightarrow 54.9 (шлам) \rightarrow 57.8 (исходный уголь) \rightarrow 59.9 (мелочь, < 30 мм) \rightarrow 72.4 (хвосты).

В этом ряду Li распределен следующим образом, г/т:

В угле 9 \rightarrow 35 \rightarrow 38 \rightarrow 37 \rightarrow 42,

В золе 48 \rightarrow 64 \rightarrow 66 \rightarrow 62 \rightarrow 58.

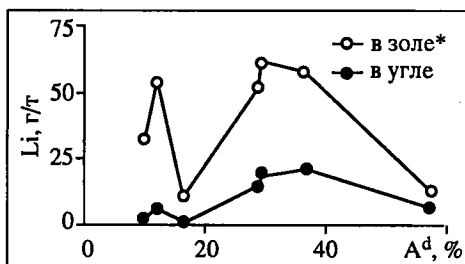
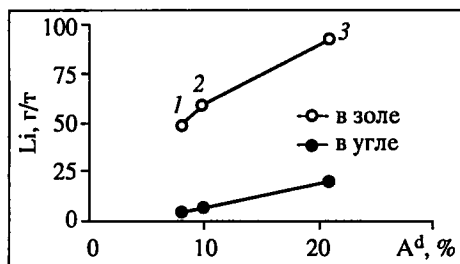


Рис. 3. Связь среднего содержания лития со средней зольностью углей (составлено по данным П. Линдала и Р. Финкельмана, 1984 г. [633, р. 29])

Рис. 4. Связь содержания лития и зольности углей (составлено по данным Дж. Хатча, 1987 г. [535]). Здесь и далее звездочка означает, что содержания получены нами путем пересчета

Такое распределение ясно показывает доминирование в этих углях терригенной фракции $Li_{тер.}$

США: лигниты и суббитуминозные угли Запада

Сравнение трех месторождений углей разной зольности (данные из [536]) выявило нарастание среднего содержания лития в углях по мере роста средней зольности [633, р. 29] (рис. 3).

Однако очевидно, что нарастание средних содержаний Li совершенно непропорционально нарастанию средней зольности, что косвенно указывает на вероятное различие состава глинистого вещества (носителя лития) в углях разных месторождений.

При очень низком среднем содержании Li в малозольных (около 9 %) палеогеновых лигнитах региона Форт Юнион (Сев. Дакота и Монтана), равном всего 3.5 г/т, «всплески» на карте распределения лития в изолиниях (> 20 г/т) отмечены только там, где зольность лигнитов превышает 15 %. Это указывает на доминирование минеральной формы лития (скорее всего, в составе иллита) [775].

На эоценовом бурогольном месторождении Vermillion Creek в Вайоминге (бассейн Грин-Ривер) содержание Li , по данным анализа семи образцов, сложным образом связано с зольностью (рис. 4).

Канада: юрские суббитуминозные угли Юкона

В углях месторождения Division Mountain в ряду нарастания средней зольности ($A^d, \%$) «уголь (19.1) \Rightarrow углистые породы (46.4) \Rightarrow партинги (84.8)» содержания Li (г/т) нарастают [356, р. 30]: 9 (9–20) \rightarrow 19 (15–23) \rightarrow 29 (18–38). Очевидно, этот быстрый рост обусловлен доминированием минеральной формы лития.

Положение угля в колонке пласта

Чаще всего распределение Li в колонке угольного пласта следует за распределением зольности и в этом смысле трактуется как «неспецифичное» – седиментационное [324, с. 208]. Примеров специфичного (диагенетически обусловленного) распределения у нас нет.

В пласте карбонового высокосернистого каменного угля Springfield ($S_{tot} = 5.45 \%$, $A^d = 12.91 \%$) в Индиане, опробованного на всю мощность (149 см) пятью секциями (отвечающими петрографическим пачкам), средневзвешенное содержание Li составляет 57 г/т

золы. Максимум зафиксирован в припочвенной пачке – 70 г/т золы [652]. Можно думать, что здесь сказывается вклад биогенной фракции лития (Li_{bio}), накопленного при почвенном питании растений-углеобразователей.

1.1.7. ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ

Невысокий коэффициент углефилльности лития подсказывает, что в углях доминирует его кластогенная фракция ($Li_{класт}$ – терригенная или вулканогенная) в минеральной форме, скорее всего, в составе глинистого вещества. Тем не менее факты накопления Li в золах некоторых углей указывают и на добавку аутигенной сорбционной фракции – $Li_{сорб}$. Важ но подчеркнуть, что она совсем не обязательно должна иметь модальную форму $Li_{орг}$ – это может быть и минеральный литий, сорбированный на каком-то аутигенном минеральном сорбенте, например на каолините.

Сведения о доминировании кластогенной минеральной формы лития имеются для углей России [200], Испании [714], Турции [716], Австралии [715], США и Канады [364]. Свидетельства присутствия аутигенной сорбционной фракции лития (в органической или минеральной модальных формах – обычно это неясно) можно найти в материалах по углям России [9, 155], Болгарии [283], Японии [570], США [652]. Имеются также некоторые материалы, указывающие на возможность сохранения в углях биогенной первично-растительной фракции лития, захваченного при почвенном питании растений-углеобразователей – фракции $Li_{био}$ [385, 538].

Кластогенная минеральная форма

В нижнемеловых германиеносных углях Тарбагатайского месторождения (Зап. Забайкалье) по шести пробам содержания Li составляют от < 5 до 55 г/т угля. Накопление Li в высокозольных фракциях угля (до 66 г/т) и в углистом аргиллите (150 г/т) [200, с. 408–409] указывает на доминирование формы $Li_{мин}$.

Суббитуминозный испанский уголь с зольностью 26.5 %, сжигаемый на крупной ТЭС⁴ мощностью 1050 МВт, содержит 74 г/т Li . Путем статистической обработки данных минералогических и химических анализов плотностных фракций было рассчитано распределение Li в угле: 87 % в алюмосиликатах и 5 % – в тяжелых акцессориях [714, р. 336].

В мощном пласте неогеновых сернистых лигнитов Центральной Анатолии (Турция, р-н Бейпазари), в минеральной части которых доминируют цеолиты и пирит, установлена корреляция $Li-Al$, указывающая на преобладание силикатной (цеолитовой!) формы Li [716].

По 38 пробам карбоновых каменных углей Сиднейского бассейна (Канада) установлена тесная позитивная корреляция $Li-Al$ и менее тесная – $Li-K$, что указывает на преимущественное вхождение Li скорее в хлорит, нежели в иллит или биотит [364].

В трех энергетических углях Австралии и США комплексным методом (гравитационной сепарации и последовательного селективного выщелачивания) было полуколичественно оценено фазовое распределение

⁴ В действительности сжигают шихту, состоящую из 95 % местного и 5 % импортного каменного угля [714, р. 332].

Таблица 3

Полуколичественная оценка распределения лития в трех энергетических углях
(составлено по данным Х. Квероля и др., 2001 г. [715])

| Угольный пласт, его зольность и сернистость | Li, г/т угля | Li, % от валового содержания в угле | | Li, % от содержания в минеральном веществе угля | | |
|---|--------------|-------------------------------------|----|---|-----------|---------|
| | | ОВ | МВ | Сульфиды | Карбонаты | Прочие* |
| Gascoigne Wood, Австралия; $A^d = 15.9$, $S = 1.21$ % | 33 | 12 | 88 | — | — | 75–100 |
| Herrin No. 6, Иллинойс, США; $A^d = 10.2$, $S = 3.27$ % | 11 | 5 | 95 | — | — | 75–100 |
| Wyee, Австралия; $A^d = 23.1$, $S = 0.36$ % | 6 | 17 | 83 | — | — | 75–100 |

* В основном силикаты и алюмосиликаты.

лития между органическим (ОВ) и минеральным (МВ) веществом, а также по минералам, показавшее преобладание минеральной (силикатной) формы (табл. 3).

Дополнительную (хотя и косвенную) информацию о конкретной форме нахождения Li дает изучение связей его с зольностью по шести плотностным фракциям, г/см³: < 1.3, 1.3–1.4, 1.4–2.0, 2.0–2.4, 2.4–2.8, > 2.8 (рис. 5).

В пластах Gascoigne Wood и Herrin No. 6 с исходной зольностью 15.9 и 10.2 % «углем» могут считаться первые четыре фракции, имеющие зольность до 38 %; последующие две фракции с зольностью 75–84 и

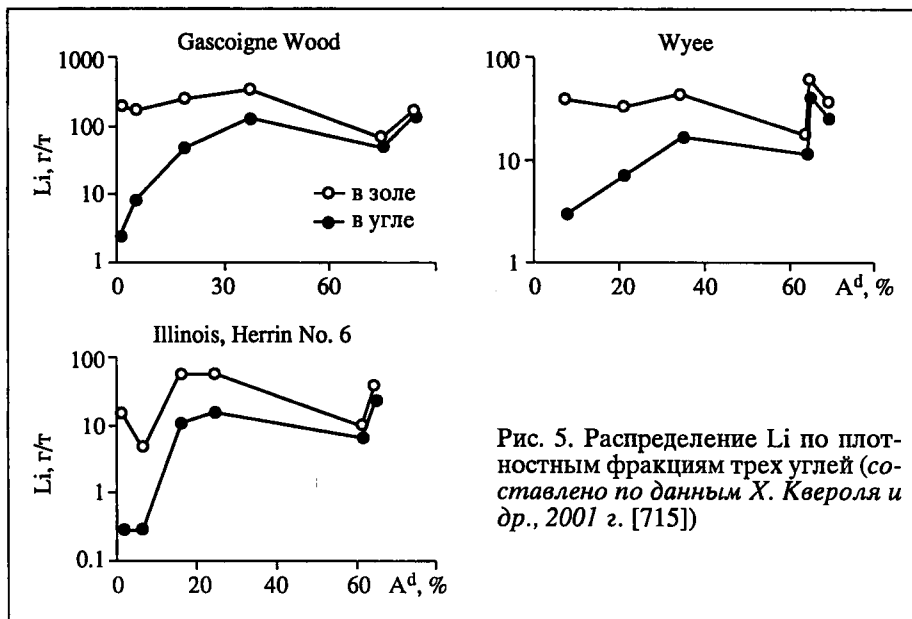


Рис. 5. Распределение Li по плотностным фракциям трех углей (составлено по данным Х. Квероля и др., 2001 г. [715])

349803



62–65 % должны аттестоваться как «углистая порода». В более зольном угле Wyee ($A^d = 23.1\%$) «углем» являются только три первые фракции с зольностью до 35 %; три последующие имеют зольность 64–69 %. В пласте Gascoigne Wood во фракциях 1.3–2.4 г/см³ доминирует глинистое вещество, во фракции 2.4–2.8 г/см³ – кварц, а во фракции > 2.8 г/см³ – анкерит. В пласте Herrin No. 6 фракции 1.3–2.4 г/см³ обогащены кварцем и пиритом в соизмеримых количествах, а во фракциях 2.4 и > 2.8 г/см³ к ним добавляется существенное количество кальцита, который доминирует во фракции 2.4–2.8 г/см³. Средние фракции зольного угля Wyee (2.0–2.6 г/см³) в основном обогащены кварцем и глинистым веществом, но в двух тяжелых фракциях преобладают карбонаты: кальцит, анкерит и сидерит⁵.

Как видно из рис. 5, везде по мере роста зольности наблюдается прохождение концентраций Li через максимум в средних фракциях как в угле, так и в золе. Очевидно, здесь суммируются вклады кластогенного и аутигенного (сорбционного) лития. Осложнение этих зависимостей в тяжелых фракциях может объясняться присутствием карбонатной формы Li.

Сорбционная фракция Li_{сorb} (и форма Li_{орг}?)

По оценке томских геологов, в углях минусинского бассейна около 40 % лития связано с органическим веществом. В то же время отмечается значимая позитивная корреляционная связь Li–Al [9], которая может означать тяготение лития к каолиниту или гидрослюдам; поэтому не исключено, что оценка доли Li_{орг} завышена.

В высокозольном угольном шламе – отходе обогащения среднеюрских углей Черемховского месторождения (Иркутский бассейн) – отмечено сильное накопление лития. Если в исходных углях с $A^d \sim 15\%$ содержание Li составляет 12.3 г/т, то во фракции шлама 0.040–0.063 мм ($A^d = 65\%$) оно выше в пять раз – 65 г/т, а во фракции < 0.040 мм ($A^d = 69\%$) достигает 140 г/т, на порядок превышает кларк Li для каменных углей. В этой фракции минеральное вещество на 74 % состоит из глинистых минералов, среди которых определены каолинит (40 %), монтмориллонит (56 %) и гидрослюда (4 %). Полагают, что Li входит в состав именно глинистых минералов [155]. Однако иркутские исследователи не обсуждают вопрос о том, отчего глинистое вещество черемховских углей по меньшей мере втрое богаче литием, чем любая глинистая порода. Может быть, здесь мы имеем случай усиленной сорбции Li не на органическом, а на композитном (органоминеральном) сорбенте?

Характер распределения Li в верхнеэоценовых бурых углях Бургасского месторождения Болгарии показывает заметный вклад фракции Li_{сorb}, которая, может быть, имеет форму Li_{орг}: 100 г/т (зола углей) → 70 г/т (зола углистых сланцев) → 60 г/т (глинистые междупластия) [283].

Как можно видеть в графических материалах японских геологов [570, p. 313], на месторождении Хирага заметное накопление Li в углях коррелируется с тем, что здесь даже песчаные породы почвы и партинга несут 125–200 г/т Li. Тем не менее максимальное содержание Li (~ 450 г/т!) отмечено не в этих породах, а в тонком прослое углистого сланца ($A^d \sim 57\%$) над песчаниковым партингом. Это намного больше, чем в самых зольных

⁵ Тот факт, что фракции > 2.8 г/см³ имеют меньшую зольность, чем предыдущие, объясняется, конечно, разложением карбонатов при озолении.

углях (~ 150 г/т) [570]. Следовательно, здесь должна присутствовать виртуальная фракция $Li_{\text{сорб}}$, может быть, в модальной форме $Li_{\text{орг}}$.

В карбоновом угле пласта Dean, ЮВ Кентукки, опробованном на мощность 112.5 см шестью секциями (отвечающими петрографическим пачкам), содержание Li в среднем 85 г/т золы. Наибольшее содержание отмечено в третьей сверху пачке (23 см) с самой низкой зольностью (2.41 %), несущей в золе 193 г/т Li. Заметим, что этот уголь отличается также максимальными содержаниями явно сорбционных компонентов золы, %: 4.36 CaO, 2.18 Na₂O, 0.25 P₂O₅, а также максимумом Al₂O₃ – 34.49 и SO₃ – 2.64 [644]. Все это позволяет приписать концентрацию Li сорбционной фракции ($Li_{\text{сорб}}$), возможно, имеющей форму $Li_{\text{орг}}$.

В золе карбонового пласта каменного угля Danville Coal Member (Индиана), опробованного четырьмя секциями (отвечающими петрографическим пачкам) на полную мощность 148 см, при средневзвешенном содержании Li 84 г/т максимальное содержание (105 г/т) зафиксировано в средней, самой малозольной, пачке (43–103 см от кровли, $A^d = 6.26$ %) [652]. Характерно, что в золе легкой фракции ($d \sim 1.55$ г/см³), выделенной из угля этой пачки, содержание Li повышено незначительно – 111 г/т. Можно думать, что Li представлен здесь в основном аутигенной сорбционной фракцией – отчасти органической, а отчасти силикатной формой, тонко рассеянной в угольном веществе и почти не вскрываемой при обогащении.

Первично-растительная фракция $Li_{\text{био}}$?

Как отмечалось выше, в отдельных пробах витрена из палеогеновых бурых углей Шпицбергена содержания Li в золе доходят до 4000–5000 г/т [385]. Зола этих углей отличается высоким алюмокремниевым модулем Al₂O₃/SiO₂ (обычно 2–5, что намного превышает каолинитовую норму 0.85), что может означать доминирование в ней аутигенных виртуальных классов золы [324, с. 107–144] – $A_{\text{био}} + A_{\text{сорб}}$. Поэтому нельзя исключить, что эти мощные накопления лития отчасти первично-растительные.

Равномерность распределения Li в профиле пластов Зап. Вирджинии также может означать присутствие Li в составе $A_{\text{био}}$. В этих углях содержания Li очень высокие, в среднем 340 г/т золы, что даже наводило на мысль о возможности его извлечения [538].

1.1.8. ВОПРОСЫ ГЕНЕЗИСА

Теоретически можно допустить попадание лития в уголь как в сингенетических, так и в эпигенетических процессах.

Сингенетические процессы

В этом случае носителем лития может быть терригенная или вулканогенная кластита.

При мягком электродиализе (рН средней камеры ~ 5.5) газового донецкого угля и вмещающего аргиллита наблюдалось полное отсутствие извлечения в раствор Li из угля при 1–3 % извлечении из аргиллита. Это трактуется В.Ф. Раздорожным как доказательство отсутствия подвижных (сорбированных) форм Li в угле (при некотором присутствии их в околуюгольных породах). Такая картина, как он полагает, указывает на

раннее (дометаморфическое) поступление в уголь почти всего Li [207], вероятно, в составе терригенной кластики.

В турецких миоценовых лигнитах бассейна Мугла (ЮЗ Анатолия) средние содержания Li по восьми месторождениям составляют 6–27 г/т. На этом фоне несколько выделяются угли месторождения Эскихазар (пласт мощностью 13.5 м) со средним содержанием Li 38 г/т [711]. При зольности 23.3 % это даст на золу 163 г/т Li. В данном случае нельзя исключить вулканогенную природу накопления Li (кислая пирокластика).

Выше было отмечено накопление лития в золе одной из пачек карбонового пласта Dean, ЮВ Кентукки. Основываясь на петрографических признаках и аномально высоком содержании бора, С. Мардон и Дж. Хауэр полагают, что торфообразование данной пачки отвечало лагунным условиям [644]. Но, быть может, причина накопления Li – пирокластика? Дело в том, что пласт Dean коррелируется с пластом Fire Clay, заключающим апопелловый прослой тонштейна-флинтклея, возле которого отмечались геохимические аномалии многих элементов-примесей [552].

Эпигенетические процессы

Накопления Li в пластовых рассолах создают возможность эпигенетического обогащения литием каменных (и реже бурых?) углей. В частности, в ЮЗ части Верхнесилезского бассейна Польши в 83 пробах шахтных вод среднее содержание Li составило 12.2 мг/л [673], что на три порядка больше гидрохимического фона пресных вод и в 60 раз – кларка морской воды (0.2 мг/л). Поэтому здесь нельзя исключить возможность эпигенетического накопления Li в углях путем сорбции из пластовых вод. Не в этом ли причина аномалии Li «в силезском угле» по старому анализу А. Штрока [763]?

По данным опробования двенадцати угольных месторождений Японии (271 секционная проба по 83 вертикальным профилям), в девяти из них средние содержания Li составляют 1.4–11.7 г/т, но в двух заметно повышены – 29.6 (Сасебо, о-в Кюсю) и 31.6 (Хирага, о-в Хонсю). Особое положение занимают угли месторождения Миике (эоцен о-ва Кюсю) с ураганным содержанием 206 г/т Li. Причина этой аномалии не обсуждается [570], но поскольку эти угли отличаются также экстремальными накоплениями Ba, Sr и Zn, то накопления Li, вероятно, связаны с металлоносными рассолами.

В одной из украинских работ [208] мы находим указание на то, что в донецких углях, подвергшихся гидротермальной ртутной и полиметаллической минерализации, есть и литиевая минерализация в форме кукеита и донбассита. К сожалению, ничего более конкретного не сообщается.

1.1.9. ПОВЕДЕНИЕ Li ПРИ СЖИГАНИИ УГЛЕЙ

Поскольку литий не считают токсичным элементом, этот вопрос специально никем не изучался. Однако химические свойства его соединений позволяют предполагать, что он не должен сильно обогащать зольные уносы. Столь же маловероятна и значительная газовая эмиссия лития в атмосферу.

Мы располагаем разрозненными данными о распределении лития в зольных отходах сжигания углей на некоторых ТЭС, т. е. в золошлаках

и уносах. Такие данные имеются для углей, сжигаемых на ТЭС России [64], Испании [636, р. 412; 714, р. 338; 791, р. 1567, 1574], Болгарии [787, р. 113, 115; 792], Турции [586, 587, 691], США [339, р. 24, 34; 496, 644, 652] и Бразилии [703, р. 5].

Гораздо меньше данных о фазовом распределении лития в зольных отходах, в частности во фракциях уносов [791, р. 1567, 1574; 793].

Наконец, проводился мониторинг или лабораторные эксперименты для изучения выщелачивания лития из складированных зольных отходов (золоотвалов ТЭС). Такие данные получены для ТЭС России [64], Болгарии [787, р. 113, 115], Турции [793], Испании [636, р. 411] и Бразилии [703, р. 12]. Например, в продуктах сжигания концентрата суббитуминозных олигоценовых углей Перникского месторождения Болгарии на ТЭС «Республика» литий распределяется следующим образом, г/т:

59 (золашлак, $n = 2$) \rightarrow 64 (зольные уносы, $n = 6$) \rightarrow 57 (зола из пруда-отстойника, $n = 4$).

При этом содержания лития в крупной (> 1 мм) и мелкой (< 0.10 мм) фракциях уносов составляют 51 и 55 г/т соответственно [787, р. 113, 115]. Таким образом, литий слабо фракционируется при сжигании и практически не выщелачивается в отстойнике.

Впрочем, есть факты, как будто указывающие на возможное накопление лития в уносах, а также на заметное выщелачивание его из золоотвалов. Так, в типичном зольном уносе, улавливаемом на ТЭЦ в Восточной Теннесси, сжигающей каменные угли Аппалачского бассейна, содержится в среднем 273 г/т Li [496], что заметно больше зольного кларка лития. Если усреднить данные о содержаниях Li в зольных отходах сжигания карбонового угля пласта Dean, ЮВ Кентукки [644], то получим следующую картину, г/т:

112 (зола исходного угля) \Rightarrow 110 (золашлаки) \Rightarrow 118 (экономайзер) \Rightarrow 121 (уносы, уловленные в двухрядной серии из 8 механических сепараторов) \Rightarrow 168 (уносы, уловленные в трехрядной серии из 6 электрофильтров).

Таким образом, Li несколько накапливается только в самых тонких низкотемпературных уносах (< 150 °C).

Из уносов пяти крупных испанских ТЭС были выделены две фракции: а) магнитная, обогащенная магнетитом (28 %) и гематитом (11 %), с выходом 0.7–4.1 % и средней зольностью (500 °C) 98.2 %; б) углистая, обогащенная недожогом, с выходом 1.6–22.8 % и средней зольностью 81.4 % [791, р. 1567, 1574]. Содержания лития (г/т) в этих фракциях были пронормированы по содержаниям его в исходном уносе (коэффициент в скобках):

Магнитная фракция 76 (0.3),
Углистая фракция, г/т 220 (0.8).

Как видим, хотя литий относительно обогащает углистую фракцию, даже здесь элемент находится в дефиците; вероятно, он преимущественно уходит в силикатный расплав.

При фракционировании уносов от сжигания турецких лигнитов месторождения Soma литий распределился следующим образом [793], г/т: фракция, обогащенная недожогом (зольность 35.6 %) 169 \Rightarrow магнитная фракция (зольность 96.1) 172 \Rightarrow грубая немагнитная фракция (зольность 91.9) 182 \Rightarrow тонкая немагнитная фракция (зольность 89.6) 176.

Таким образом, литий практически не дифференцируется по веществным фракциям данных уносов.

При выщелачивании уносов от сжигания бразильского бурого угля Candiota в проточном режиме (пропускание 1 л воды через колонку с 2 г уноса со скоростью 50 мл/ч) в раствор перешло 5.2 % Li [703, р. 12], что надо признать вполне ощутимым количеством.

1.1.10. ВЫВОДЫ

1. Угольные кларки лития составляют 10 ± 1 и 14 ± 1 г/т, для бурых и каменных углей соответственно, зольные кларки оцениваются как 49 ± 4 и 82 ± 5 г/т, в среднем 65 г/т. Согласно российским нормативам, содержания Li в углях всего втрое выше кларковых уже могут представлять промышленный интерес.

2. Если принять кларк Li в осадочных породах равным 33 г/т, то зольный кларк концентрации лития (коэффициент углефилльности) получается около 2. Это значит, что в среднем золы углей примерно вдвое богаче литием, чем осадочные породы. Таким образом, литий – умеренно углефилльный элемент, связанный в основном с кластогенной золой, что и обуславливает часто наблюдаемую тесную позитивную корреляцию его с величиной зольности углей.

3. Тем не менее в золах некоторых углей литий дает концентрации двух типов: а) в золах малозольных углей (или легких фракций угля), б) в золах углистых пород. Эти концентрации обусловлены добавками сорбционного лития, по-видимому, в формах $Li_{орг}$ и $Li_{мин}$. В отношении органического лития нет никаких данных, а в отношении минерального – допустимо, что он может сорбироваться на аутигенных глинистых минералах углей. Из возможных механизмов накопления в углях наиболее реальным представляется эпигенетическое обогащение их литием из пластовых рассолов.

4. Не исключено, что помимо сорбционного в некоторых углях присутствует также фракция первично-растительного лития ($Li_{био}$).

5. В процессах промышленного сжигания углей существенного фракционирования лития по зольным отходам не происходит. Атмосферная эмиссия его (твёрдофазная и газовая), по-видимому, невелика. Однако он может довольно заметно выщелачиваться из золоотвалов ТЭС, хотя экологические последствия этого не оценивались.

1.2. РУБИДИЙ

Вероятно, рубидий в углях был открыт Х. Рэмейджем в 1927 г. в зольных уносах при газификации английских углей [719]. Наиболее современный очерк геохимии Rb в углях опубликован в монографии [328, с. 40]. Ниже приведены основные выводы.

1. Кларки рубидия в бурых и каменных углях составляют соответственно 10 ± 0.9 и 18 ± 1 г/т. Таким образом, как и для его геохимического аналога калия, для рубидия устанавливается относительное накопление в каменных углях. Это объясняется повышенным содержанием в золе каменных углей калиевых гидрослюдов – основных носителей рубидия. Согласно российским нормативам, содержания Rb в углях, всего втрое превышающие кларковые, уже могут представлять промышленный интерес.

2. Среднее содержание Rb в золах углей – 89 г/т. Если принять его кларк в осадочных породах равным 94 г/т, то коэффициент углефилльности равен $89/94 = \sim 0.9$, т. е. на уровне мировых угольных кларков рубидий является неуглефилльным элементом. Хотя полученные недавно оценки региональной углефилльности рубидия для углей Сибири более высокие (0.9–1.2), заключение о его низкой углефилльности в целом остается в силе.

3. Преобладающей генетической фракцией Rb в углях является терригенная зола ($Rb_{тер}$), реже – вулканогенная ($Rb_{вулк}$), а основной формой нахождения – глинистое гидрослюдистое вещество углей ($Rb_{глин}$). Вклад органической формы рубидия ($Rb_{орг}$) обычно расценивается как малый даже в углях, явно обогащенных рубидием против кларка. Исключением могут быть специфические металлоносные угли, недавно описанные В.В. Серединым в Российском Приморье, с повышенным вкладом формы $Rb_{орг}$ [242].

4. Данные о поведении рубидия при сжигании углей отличаются противоречивостью. По одним сведениям, он обогащает зольные уносы по сравнению с золошлаками (что указывает на конденсацию его из газовой фазы), а по другим – никакого существенного фракционирования его в зольных отходах не происходит. Эти расхождения могут иметь не только технологическую причину (разные системы сжигания?), но и объясняться отчасти разницей формы нахождения рубидия в сжигаемых углях. Вопрос этот неясен и нуждается в исследовании.

5. Недостаточно ясны также данные об атмосферной эмиссии рубидия – газовой и твердофазной. Термодинамические оценки дают абсолютный перевес именно твердофазной (Rb , сконденсированный на микронных фракциях зольного уноса), но имеющиеся немногочисленные данные о реальной эмиссии как будто указывают на значительную газовую. Налицо противоречие, поэтому вопрос требует дополнительного изучения.

4. Вследствие своей токсичности и возможной атмосферной эмиссии при сжигании углей, рубидий в углях может представлять некоторую экологическую опасность. Такая опасность, однако, существует только при сжигании высокзолых углей, зола которых обогащена калием. Поэтому достаточно эффективным средством снижения выбросов рубидия обычно является стандартное обогащение углей по золе и применение систем сжигания с увеличенным выходом шлака вместо пылеугольного.

Некоторые новые данные

За период подготовки и публикации очерка «Рубидий» в [328] нам стали доступны дополнительные данные о содержаниях Rb в углях Болгарии [86], Греции [699, р. 264–266] и Китая [416, 557, р. 45; 832].

1.3. ЦЕЗИЙ

Цезий был открыт в 1927 г. Х. Рэмейджем [719] в зольных уносах газового завода в Норвиче (Англия), что свидетельствовало о присутствии его и в исходных углях.

1.3.1. ОСОБЕННОСТИ ГЕОХИМИИ ЦЕЗИЯ В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА

По своему поведению в зоне гипергенеза цезий близок к рубидию, но еще сильнее поглощается глинами и поэтому хуже мигрирует. Фоновые со-

Таблица 4

Средние содержания золы (числитель, %) и Cs (знаменатель, г/т) в растениях и торфах Большого Васюганского болота
(составлено по данным В.К. Бернатониса и др., 2002 г. [24, с. 209–212])

| Материал | Тип торфяников | | | Среднее* |
|-------------|----------------|------------|------------|-----------|
| | Верховой | Переходный | Низинный | |
| Деревья | 2.03/0.17 | 2.02/0.19 | 2.51/0.25 | 2.19/0.20 |
| Кустарнички | 2.51/0.14 | 2.15/0.20 | 6.17/0.19 | 3.61/0.18 |
| Травы | 7.40/0.28 | 6.18/0.98 | 12.27/0.19 | 8.62/0.48 |
| Мхи | 3.17/0.34 | 3.45/0.21 | 9.78/0.24 | 5.44/0.26 |
| Торф | 2.95/0.08 | 6.20/0.37 | 8.30/0.65 | 5.82/0.37 |

* Наш расчет.

держания его в пресных водах 0.1–1 мкг/л [196]. В кислых хлоридных гидротермах вулканических областей Cs находили до 2–3 мг/кг, а в слабощелочных термах Новой Зеландии – до 4.7 мг/кг. В горячих источниках Мутновской гидротермальной системы на Камчатке ($T = 96.1^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 3.8$) содержится 0.211 мг/л Cs (а также 0.34 Rb и 0.039 Ge [242]). Наиболее вероятной формой переноса считают гидратированный ион Cs^+ [18].

Биофильность Cs близка к биофильности Rb. В золе растений суши в среднем содержится 6 г/т Cs [196], в сухом тотальном планктоне – 0.07, что дает умеренный коэффициент биологического поглощения (КБП) $2.5 \cdot 10^2$. В черных сланцах по двум оценкам кларк Cs составляет 4.8 и 4.2 г/т [330].

В малозольных ($A^d \sim 3.3\%$) верховых торфах месторождения Чистое (Томская область) по пяти технологическим пробам определено от 0.0 до 0.27 г/т цезия. При этом около 33 % цезия приходится на подвижную (в основном сорбированную – извлекаемую 0.5 Н NH_4Cl) форму [25].

В торфянике Филиппи (греческая Македония)⁶ содержания Cs составляют 1.8–23.9 г/т золы [584, р. 479]; при средней зольности 34.3 % это дает в среднем 13.4 г/т золы Cs^7 .

В табл. 4 сведены данные о содержаниях Cs в растительности и торфах Большого Васюганского болота – крупнейшего торфяного массива на планете. Цифры получены путем нейтронно-активационного анализа 53 проб растений и 306 проб торфов⁸.

Как видно из табл. 4, содержания Cs в растительности различаются несильно (хотя травы в среднем несколько богаче цезием); скорее всего, столь же невелики и различия в содержании золообразующего калия. Существенно, что содержания Cs в торфе (как и его золообразующего аналога K) сопоставимы с содержаниями в растительности. Это значит, что в отличие от рубидия цезий при торфообразовании существенно не выносится. Такой вывод важен для угольной геохимии; *можно предположить, что в малозольных углях с низкими содержаниями Cs (где можно пренебречь вкла-*

⁶ См. разд. 1.1. «Литий», с. 10.

⁷ Наши расчеты.

⁸ Средние по торфам рассчитаны нами с исключением цифр по осушенным торфяникам.

дом его в составе глинистого вещества) значительная доля представлена первично биогенной фракцией растительной золы – $Cs_{\text{био}}$.

В дренажной системе около мощной ТЭС Savanna River Project (Южная Каролина, США) в течение года изучалось распределение Cs на пути от золохранилища к соседнему болоту, куда по отводному каналу поступала золная пульпа. Были получены следующие ряды концентрации Cs, г/т: вода $< 0.01 \rightarrow$ осадок 3.9 \rightarrow водные растения 0.6 \rightarrow беспозвоночные 0.7 \rightarrow рыбы 0.5. Таким образом, биота поглощает Cs из воды, но доминирует абиогенная компонента стока [400].

В экспериментах по сорбции Cs^+ на беззольной ГК, выделенной из подмосковного торфа (100 г ГК, 40 мл раствора $CsCl$ с концентрацией 10 мкг/л Cs) максимум сорбции при pH 5.1–5.4 был достигнут через трое суток и составил 29.3 мг Cs на 1 г ГК, т. е. $\sim 3 \%$. Поглощение цезия торфом трактуется как хемосорбция – комплексообразование [47].

В речных долинах Белоруссии в местах появления сорбционного барьера $Fe(OH)_3$ (горизонт ожелезнения пойменных почв, железистый гель на выходах грунтовых вод, обломки болотных руд в русле) концентрация чернобыльских изотопов ^{137}Cs и ^{134}Cs возрастает в 5–10 раз по сравнению с фоновой. Эффективность поглощения ^{137}Cs увеличивается с увеличением в сорбенте структурной воды. Формы поглощенного изотопа распределены следующим образом (% от валового количества):

Прочно связанная более 88,
Обменная и водорастворимая не более 2.

Эксперименты по сорбции Cs^+ (0.2 моль/л) на свежеприготовленном аморфном $MnO(OH)_2$ показали, что поглощение не зависит от pH: в широком диапазоне pH 5–9 поглощалось ~ 1 мг-экв Cs на 1 г сорбента. Считают, что «механизм сорбции весьма близок к явлению поверхностной адсорбции» [145, с. 155]. Кроме того, отличным сорбентом изотопа ^{137}Cs оказался природный железистый боксит (Al_2O_3 31.17, Fe_2O_3 27.63, TiO_2 4.3 %): до 80 % цезия поглощалось из раствора с активностью 10^4 Бк/л почти независимо от pH. Природный каолин поглощал ^{137}Cs слабее – 41–45 %. Разницу относят на счет присутствия в боксите Fe и Ti, которые способны «обмениваться или связываться радиоионами» [145, с. 157].

1.3.2. ОЦЕНКИ УГОЛЬНЫХ КЛАРКОВ

Ввиду малочисленности данных, в 1985 г. угольный кларк Cs вычислен не был. Для углей он был определен в интервале 0.4–2.0 г/т, а для зол 5–15 г/т. В последующие годы было показано, что этот интервал можно считать вполне надежным. Следует иметь в виду, что при стандартном высокотемпературном озолении 10–25 % цезия теряется [765], что может привести к занижению золного кларка цезия.

По мнению Д. Свейна, большинство углей должны содержать Cs в интервале 0.3–5 г/т, со средним около 1–2 [768, р. 99]. Согласно оценкам В. Боушки и И. Пешака [374], кларк Cs (среднее геометрическое по 730 анализам) для бурых углей мира составляет 0.39 г/т, но для миоценовых лигнитов Северо-Богемского бассейна (36 анализов) на целый порядок выше – 3.55.

Среднее содержание Cs в товарных углях СССР оценивали в интервале 1.0–1.4 г/т [19], в углях США оно составляет 1.1 г/т [470]. По дан-

ным для углей восьми штатов Аппалачского бассейна, средние содержания цезия изменяются от 0.9 г/т (Зап. Вирджиния, восток Кентукки; Теннесси) до 1.8 (Алабама) [473]. По данным 394 анализов ближе не охарактеризованных китайских углей, фоновые содержания Cs находятся в интервале от 0.1 до 3 г/т, при среднем арифметическом 1 г/т [557, р. 45]. Среднее геометрическое содержание Cs в 125 китайских углях составляет 1.0 (0.07–33) г/т [723]. В 15 образцах ближе не охарактеризованных китайских энергетических углей, проанализированных методом ИНАА, средние геометрические содержания Cs также составили 1.0 г/т (< 0.1 –30.9) в угле и 5.8 (0.9–164!) в золе. Соответствующие значения для шести образцов ближе не охарактеризованных канадских энергетических битуминозных и суббитуминозных углей составляют 1.0 г/т (< 0.3 –4.29) и 4.1 (0.8–19.3).

В 2000 г. сибирские геохимики заново оценили кларк Cs, учтя последние результаты определений методом ИНАА для углей США, Канады, Турции, Швейцарии и Кузбасса. Они получили модальное, медианное и среднее арифметическое содержания Cs соответственно 0.9–1.8, 1.2 и 1.9 г/т угля. Для Кузбасса по выборке 504 проб со средней зольностью 14 % среднее содержание Cs составляет 1.5 г/т при колебаниях средних по 9 свитам угленосного разреза от 0.7 до 2.0.

1.3.3. НОВЫЕ ОЦЕНКИ

Новый расчет кларков Cs, выполненный М.П. Кетрис в 2004 г., показал, что подключение к оценке большого количества новых анализов по ранее слабо изученным (или вовсе не изученным) углям привело к следующим результатам, г/т (рис. 6):

бурые угли (40 выборки, около 1.8 тыс. анализов): 0.98 ± 0.13 (уголь) и 5.2 ± 0.7 (зола);

каменные угли (70 выборки, около 11.8 тыс. анализов): 1.1 ± 0.1 (уголь) и 8.0 ± 0.5 (зола).

Таким образом, кларк Cs в углях и особенно в их золах существенно понизился. Наши оценки находятся в удовлетворительном согласии с приведенными выше средними данными, полученными для крупных территорий (угольных бассейнов или целых стран). Однако частотное распределение цезия не слишком «правильное», хотя и близко к логнормальному. Это значит, что кларк Cs еще может измениться (вероятно, несколько понизиться).

Коэффициент углефилльности

Среднее содержание Cs в золах углей – 6.6 г/т. Если принять его кларк в осадочных породах равным 7.7 г/т [68], то коэффициент углефилльности составит $6.6/7.7 \sim 0.9$, т. е. на уровне мировых угольных кларков цезий является неуглефилльным элементом, еще менее углефилльным, чем рубидий.

Полученные в последние годы региональные оценки коэффициента углефилльности для углей Сибири существенно выше мировых. При средних содержаниях Cs в золе кузнецких углей 10.7 г/т и в углеватых породах 6.7 зольный КК Cs (коэффициент углефилльности) получается 1.6 [8].

Среднее содержание Cs в золах карбоновых и пермских углей Минусинского бассейна (333 анализа) составляет 3.8 г/т, а во вмещающих породах (116 анализов) – 3.3 [9]. Расчет коэффициента углефилльности дает значение

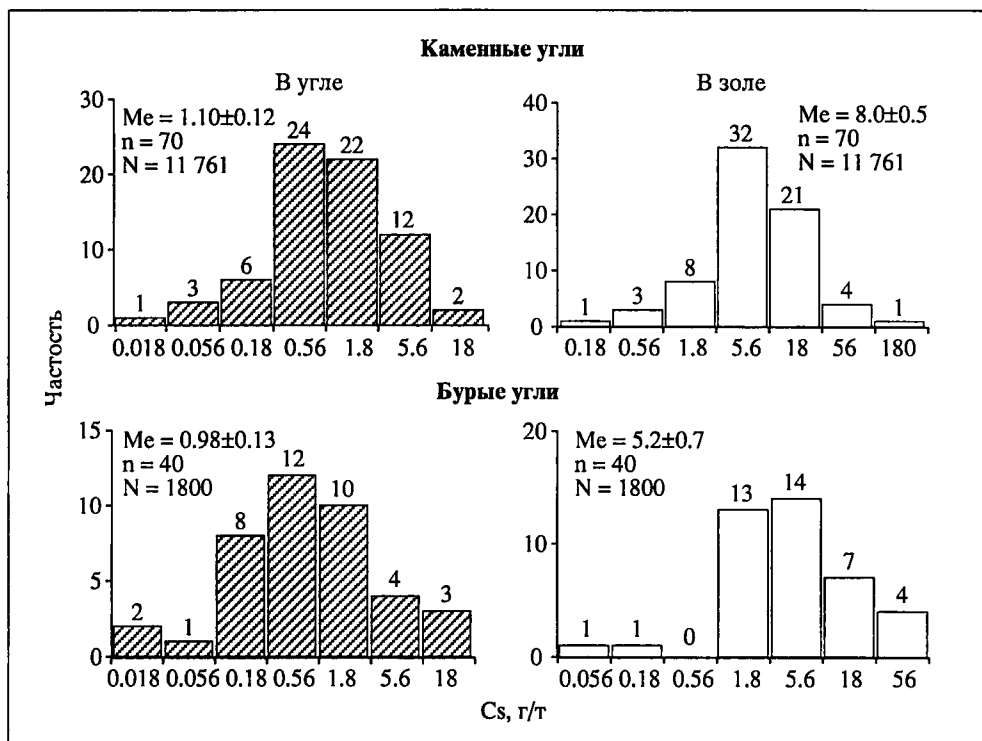


Рис. 6. Частотное распределение Cs в углях мира.
N – число анализов, n – число выборок, Me – медианное содержание

1.15. Таким образом, цезий для минусинских углей – слабо углефильный элемент.

1.3.4. НЕКОТОРЫЕ ЦЕЗИЕНОСНЫЕ УГЛИ

Аномальные содержания цезия в углях немногочисленны, но все же известны. Они отмечались в бурых и каменных углях России [9, 245], Таджикистана [46], Болгарии [88], Греции [492, р. 145; 490, р. 125], Турции [341, 586, 589, 779, р. 651, 653], Чехии [596], Испании [342] и Китая [832].

Россия: разные угли

В германиеносном участке миоценового Павловского буроугольного месторождения Приморья (названном «Спецугли») содержания Cs (как и его спутника Rb) резко аномальны: в среднем по шести анализам углей ($A^d = 30.6\%$) – 30.3 г/т и по шести анализам углистых пород ($A^d = 52.0\%$) еще больше – 67.7. В пробе углистого алевролита ($A^d = 63.3\%$) из вскрытого скважиной № 4 тонкого пласта Пн мощностью 0.25 м содержание Cs достигает 118.1 г/т (186.6 г/т в пересчете на золу) [242]. Кроме того, аномальные содержания цезия выявлены В.В. Серединым на Ретиховском месторождении металлоносных углей [245, с. 506].

По данным 333 анализов, средние содержания Cs (г/т) в трех месторождениях карбоновых и пермских углей Минусинского бассейна околокарповые и составляют 0.6 (Бейское месторождение, n = 57), 0.9

(Изыхское, $n = 103$) и 1.1 (Черногорское, $n = 173$). Резкая аномалия Cs установлена в пласте Двухаршинный: 200 г/т угля, или 960 г/т в пересчете на золу [9].

Согласно российскому нормативу 1996 г., в качестве минимального промышленного содержания Cs для энергетических углей принято содержание 30 г/т угля и 150 г/т золы [89, с. 14]. Эти пороговые содержания в двадцать-тридцать раз превышают зольный и угольный кларки цезия (напомним, что для Li соответствующие нормативы отчего-то установлены точно такими же, несмотря на десятикратно более высокий угольный кларк лития).

Таджикистан: юрские антрациты

Явно повышено содержание цезия в золе антрацитов Назар-Айлокского месторождения Таджикистана (16–22 г/т) [46].

Чехия: карбоновые каменные угли

В углях Остравско-Карвинского бассейна содержание Cs в золе достигает 150 г/т, причем здесь и фоновые его содержания представляются повышенными (32–37 г/т золы) [596].

Болгария: олигоценовые бурые угли

В золе углей месторождения Пирин содержание Cs достигает 51 г/т [88].

Греция: миоценовые бурые угли

По-видимому, третичные бурые угли Греции представляют собой цезиеносную провинцию, поскольку аномалии цезия здесь не единичны. Так, в сернистых и зольных среднемиоценовых лигнитах о-ва Крит ($S\ 3.5\text{--}5.7\%$, $A^d\ 13.9\text{--}46.0\%$) по анализам пяти образцов из скважины установлено довольно много Cs: от 2.6 до 14.9 г/т [490, р. 145]. Пересчет максимального содержания Cs на золу ($A^d\ 23.9\%$) дает 38 г/т. В золе неогеновых сернистых и зольных лигнитов бассейна Иоаннина в СЗ Греции содержание Cs явно повышено. По выборке 26 проб фоновые содержания Cs составляют 10–20 г/т золы, а в одной пробе зафиксирована аномалия – 68 г/т [490, р. 125]. Ничем особенным эти пробы не выделяются: их зольность и сернистость существенно не отличаются от проб геохимического фона. Однако можно предположить (по другим данным), что в лигнитах имеется примесь кислой пирокластики.

Турция: неогеновые бурые угли

Для турецких бурых углей повышенные содержания цезия, по-видимому, еще более характерны, чем для греческих. Это было видно еще по старым публикациям. Так, в пяти ближе не охарактеризованных лигнитах с зольностью от 10.8 до 22.5 % содержание Cs изменялось в 20 раз и составляло 1–20 г/т [341, 1973]. Последняя цифра по меньшей мере на порядок превышала оценку кларка цезия в углях.

Новые данные подтверждают наличие довольно многочисленных аномалий цезия в турецких углях. В частности, из девяти угленосных районов Турции относительно повышенным содержанием цезия выделяются два: Южно-Мраморноморский и Средиземноморский. По данным 20 и 2 анализов среднее содержание Cs в *товарных лигнитах* составляет 8.5 (1.1–41!) и 8.9 (1.8–16.1) г/т, или в пересчете на золу 31 и 22 г/т соответственно [779, р. 651, 653].

Высокими содержаниями Cs отличаются нижнеплиоценовые лигниты месторождения Kalburcağı (бассейн Kangal в Анатолии, на востоке Турции), содержащие прослой, переполненные раковинками пресноводных гастропод, а также многочисленные прослой пепловых туфов,

которые в верхнем рабочем пласте мощностью до 15,9 м достигают толщины 15–20 см и прослеживаются на площади. Средние содержания Cs по 8 пластовым и 59 керновым пробам (2 пласта) составляют 22–23 г/т соответственно, а максимальные достигают 86 г/т! Допускают, что формой нахождения Cs в этих углях могут быть иллиты. Наиболее вероятным источником Cs была кислая пирокластическая [585].

В трех лигнитовых пластах среднемиоценового месторождения Gokler со средней зольностью по 45 керновым пробам 23,7 % содержания Cs в среднем 18 г/т при колебаниях от < 1 до 69 [589].

Испания: верхнекарбоновые каменные угли

Явно обогащены цезием германиеносные угли бассейна Puertollano в южной части Испании. По данным секционного опробования четырех пластов со средней зольностью около 21 %⁹, среднее содержание Cs составляет 16 г/т с аномалиями до 43 г/т (пласт 2 мощностью около 3 м, секция под партингом, уголь с $A^d = 28,16\%$, $S_{\text{общ}} = 1,15\%$) [342].

Китай: верхнепермские каменные угли

В сернистых углях автономного региона Guangxi в Южном Китае по четырем пластам (4 пластовых и 11 секционных проб) из четырех действующих шахт среднее содержание Cs составляет 10 г/т. Максимальное содержание – 19 и 65 г/т в пересчете на золу¹⁰ – отмечено в шахте Dong, в пласте № 4 мощностью 0,9 м, в его нижней секции длиной 0,6 м, с зольностью 29,3 % [832].

1.3.5. УГОЛЬНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ

В золе лигнитизированной древесины, захороненной в плиоценовых галечниках вскрыши Павловского буроугольного месторождения в Приморье, в среднем по анализам 12 образцов определено 6,5 г/т Cs, максимальное содержание составляет всего 10,3 [254]. Эти данные показывают, что цезий не накапливается в захороненной древесине.

Сравнение содержания Cs в золе включения витренизированной древесины (обломок ствола, 3,5×0,15 м) с его геохимическим фоном во вмещающих олигоценовых туфах (д. Тополово, Восточные Родопы, Болгария) [456] позволяет вычислить зольный КК, составляющий 0,4 (0,9/2,3 г/т). Таким образом, в данном случае он даже ниже по сравнению с кларковым зольным КК для углей, составляющим около 0,9.

Интересно сравнить содержание Cs в витренизированных древесных включениях и в витрене из пластов. Такое сравнение, сделанное нами по данным Гр. Ескенази [456] для болгарского буроугольного месторождения Волче Поле, показывает, что в отличие от рубидия цезий почти не накапливается во включениях по сравнению с пластовым витреном, причем на уровень содержания Cs не влияет и разный состав золы включений (менее и более железистый).

1.3.6. ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ

Судя по слабой углефилльности цезия, в углях он должен доминировать в триггенной золе. Все же наличие цезиеносных углей, факты присутствия

⁹ Наша оценка.

¹⁰ Наш пересчет.

цезия в витренах, а также высокие зольные КК, которые нередко получают для малозольных углей (и тех же витренов), показывают, что цезий способен связываться с угольным ОВ. Об этом свидетельствовали и приводившиеся выше экспериментальные данные о поглощении цезия торфяной ГК. Все это, а также характер связи цезия с зольностью позволяют думать, что кроме преобладающей виртуальной фракции $Cs_{тер}$ (которая не может обогатить золу угля цезием) возможно присутствие и аутигенной виртуальной фракции в виде $Cs_{сорб}$ (дающей вышекларковый зольный КК). При этом не исключена трансформация $Cs_{орг} \Rightarrow Cs_{мин}$, например сбрасывание цезия из гуматной формы в аутигенную гидрослюду. Имеющиеся материалы подтверждают и доминирование формы $Cs_{мин}$, и возможность существования формы $Cs_{орг}$.

Минеральная форма

В своем обзоре Д. Свейн считает весьма маловероятной связь Cs с угольным ОВ, поскольку такой связи не проявляет и калий [768, р. 99]. Действительно, данные по углям Бургасского месторождения в Болгарии [283] и по каменным углям Охайо [690] указывают на преобладание минеральной формы цезия. По 38 пробам карбоновых каменных углей Сиднейского бассейна (Канада) установлена тесная позитивная корреляция Cs–Rb и Cs–Th, указывающая на тяготение Cs к глинистому веществу [364].

В обогащенных цезием испанских верхнекарбоновых углях бассейна Puertollano значимая позитивная корреляция Cs–Al указывает, как полагают, на алюмосиликатную форму нахождения цезия [342]. Суббитуминозный испанский уголь с зольностью 26.5 %, сжигаемый на крупной ТЭС мощностью 1050 Мвт, содержит 3.8 г/т Cs. Путем статистической обработки данных минералогических и химических анализов плотностных фракций было рассчитано, что Cs на все 100 % входит в состав алюмосиликатов [714, р. 336].

В мощном пласте неогеновых сернистых лигнитов Центральной Анатоллии (Турция, р-н Бейпазари), в минеральной части которых доминируют цеолиты и пирит, установлена корреляция Cs–Al, указывающая на доминирование силикатной (цеолитовой) формы Cs [716].

Несмотря на химическое сходство Cs с K, в экспериментах по последовательному выщелачиванию 10 стандартных образцов углей Аргоннской национальной лаборатории (США) поведение цезия оказалось отличным от поведения калия. Только в четырех углях главная часть Cs (как и K) переходила в HF-вытяжку (т. е. присутствовала в силикатной форме). В остальных шести образцах большая часть Cs выщелачивалась HNO_3 . Этот результат (сходный с результатом для Na) назван «курьезным» и удовлетворительного объяснения не получил [479, р. 759].

Органическая форма

Как правило, имеющиеся данные – только косвенные, и трактовка их далеко не всегда достоверна. Так, по оценке томских геологов, около 30 % цезия в углях Минусинского бассейна связано с органическим веществом. Однако ими отмечается значимая позитивная корреляционная связь Cs–Al [9], которая может означать тяготение Cs к каолиниту или гидрослюдам.

Украинские исследователи по объединенной (!?) выборке обогащенных редкими щелочами каменных углей Донбасса (50 проб) и обедненных ими бурых углей Днепровского бассейна (10 проб) получили коэффициент кор-

реляции $r_{Cs-A} = -0.53$. На этом основании сделан вывод о «приуроченности цезия к органическому веществу» [208, с. 43]. Такой вывод может быть артефактом вследствие неправильного составления выборки.

Близость содержаний цезия в золах малозольных ($A^d = 3.2 \%$) и высокозольных ($A^d = 17.9 \%$) антрацитов Таджикистана (22 и 16 г/т) [46] указывает на соизмеримые вклады виртуальных фракций $Cs_{сорб}$ и $Cs_{клат.}$ Возможно, что первая фракция имеет модальную форму $Cs_{орг.}$

О вероятном распределении Cs между петрографическими микрокомпонентами бурых углей можно приблизительно судить по результатам фазовых анализов существенно витринитовых углей, выполненных таджикскими геохимиками [1]. В валовой сборной пробе с зольностью 22.6 %, составленной из трех среднеюрских бурых углей Шурабского месторождения Таджикистана (пл. K_2 , K_3 , N_1) Cs распределен следующим образом, г/т: исходный уголь 1.5 \Rightarrow гуминовые кислоты 5.2. Богаче цезием палеогеновый сернистый уголь из пласта 1 Александрийского месторождения Днепровского бассейна (Украина) с зольностью 11.0 %, г/т: исходный уголь 4.5 \Rightarrow гуминовые кислоты 8.8 \Rightarrow фульвокислоты 3.0. Можно думать, что в обоих углях виртуальные фракции $Cs_{сорб}$ и $Cs_{тер}$ соизмеримы.

В табл. 5 приведены оценки «organic affinity» Cs для каменных углей из четырех угольных пластов США, выраженные нами в процентах (в оригинале они даны в долях единицы).

Видно, что на долю $Cs_{орг.}$ приходится 3–44 % от его валового содержания в изученных каменных углях, с максимумом в наиболее зольном (!) угле. Однако нельзя исключить, что в действительности доля формы $Cs_{орг.}$ может оказаться завышенной – вследствие вхождения цезия в дисперсное глинистое вещество, не вскрываемое при стандартном дроблении угля.

К выводу о присутствии сорбционной формы $Cs_{сорб}$ в германиеносных бурых углях Павловского месторождения пришел В.В. Середин. Он допускает, что в этих резко обогащенных цезием углях присутствуют обе модальные формы цезия: минеральная и органическая: «В углях германиеносного участка, очевидно, присутствуют не только минеральные, но и органические носители Cs. На это может указывать отсутствие корреляции этого элемента с зольностью. В безугольных и слабоуглистых породах этого участка Cs, так же как и Rb, очевидно сорбирован глинистыми частицами. В углистых породах, которые отличаются максимальными содержаниями Cs, присутствуют, по-видимому, обе указанные формы» [242, с. 286].

Таблица 5

Оценки величины «organic affinity» цезия (доли формы $Cs_{орг.}$ в валовом содержании цезия в углях)

(составлено по данным Ф. Фине, Дж. Куна и Х. Глускотера, 1979 г. [466, р. 37–40])

| Пласт | LTA*, % | Cs, г/т угля | $Cs_{орг.}$ % |
|----------------------------------|---------|--------------|---------------|
| Herrin No. 6, Иллинойс | 20.37 | 2.0 | 44 |
| Pittsburgh No. 8, Зап. Вирджиния | 12.87 | 0.76 | 28 |
| Blue Creek, Алабама | 12.67 | 2.3 | 10 |
| Rosebud, Монтана | 14.49 | 0.43 | 3 |

* Низкотемпературная зола (low-temperature ash).

Изменение формы нахождения

Изменение может происходить как в диагенезе, так и в гипергенезе – при выветривании угольных пластов. Кроме того, оно не исключается и при термальном катагенезе – угольном метаморфизме.

В антрацитах пласта i_3^a (Восточный Донбасс) цезий следующим образом распределен между ОВ и гидрослюдисто-каолинитовым глинистым веществом, г/т: $Cs_{орг} 0.6 \Rightarrow Cs_{глин} 19.9$ [107, с. 134]. В этих цифрах удивляет столь высокое содержание цезия в глинистом веществе, намного превышающее его кларк. Если эти цифры достоверны, то их можно истолковать единственным образом – как свидетельство диагенетической трансформации: $Cs_{орг} \Rightarrow Cs_{глин}$.

В 12 витринитовых концентратах из каменных углей Востока США (9), Южного Йоркшира (2) и Сиднейского бассейна Австралии (1) содержание Cs изменяется в диапазоне от 0.6 г/т (пласт Cobb, Алабама) до 1.3 (пласт Liddell, Австралия) [640]. Последнее значение в пересчете на золу ($A^d = 1.3\%$) составит 100 г/т. Очевидно, что никакое терригенное глинистое вещество не может быть столь богато цезием и для объяснения столь высоких содержаний требуется участие аутигенной фракции $Cs_{сорб}$, которая может трактоваться и как форма $Cs_{орг}$. Вычисление отношения содержаний Cs «в концентрате/в угле» показывает, что в витринитах из углей США преобладает форма $Cs_{мин}$, а из углей Англии и Австралии – именно $Cs_{орг}$ (?!). Но так как в углях цезий обычно позитивно коррелируется с иллитом, а в концентратах – с Cr, Hf, Sb, Ta, Zn, Tb, Lu, т. е. преимущественно с неуглефильными элементами, то это вынудило американских исследователей допустить, что форма $Cs_{орг}$ является артефактом, порожденным присутствием Cs в *микроминеральной форме*. Поскольку трудно себе представить какой-то собственный минерал цезия, то, по-видимому, и здесь мы имеем дело с процессом трансформации $Cs_{орг} \Rightarrow Cs_{глин}$.

Впоследствии было обнаружено, что цезий хорошо выщелачивается из многих углей азотной кислотой [477]. Это могло бы означать, что он присутствует в каком-то соединении с угольным ОВ, так как на минеральный носитель цезия (например, слюду) HNO_3 действовать не должна. Однако нельзя исключить, что выщелачивался цезий, сорбированный на глинистом веществе углей в результате той же самой диагенетической трансформации $Cs_{орг} \Rightarrow Cs_{глин}$.

В табл. 6 сравниваются содержания Cs в свежих и выветрелых каменных углях Британской Колумбии.

Таблица 6

Содержания золы (числитель, %) и Cs (знаменатель, г/т) в свежих и выветрелых каменных углях из четырех пластов Британской Колумбии (данные Ф. Гударзи, 1987 г. [513, р. 23, 25])

| Угли | Шахта Фординг | | | Шахта Кроунест |
|------------|---------------|-----------|-----------|----------------|
| | Пласт 47 | Пласт 61 | Пласт 64 | Пласт 10 |
| Свежие | 4.58/< 0.3 | 20.90/0.5 | 14.99/0.4 | 12.28/< 0.45 |
| Выветрелые | 18.10/2.4 | 33.82/3.8 | 16.33/0.4 | 22.80/1.2 |

Как видно из табл. 6, выветривание сопровождается приростом зольности и содержаний Cs. Вероятно, такой прирост связан с сорбцией цезия окисленным углем из грунтовых или поверхностных вод.

В метаморфическом ряду углей Кузбасса (от длинноплазменных до антрацитов) не заметно закономерного изменения содержаний цезия [6], хотя теоретически (учитывая присутствие формы $Cs_{орг}$ в углях) следовало бы ожидать некоторого выноса цезия по мере метаморфизма. Возможно, он и происходит, но вынесенный цезий фиксируется в аутигенных слюдах, не покидая угольный пласт.

1.3.7. ФАКТОРЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Низкая в среднем углефилльность цезия означает, что фактор зольности будет подавлять влияние других возможных факторов (таких, например, как петрографический состав углей или положение угля в колонке пласта).

Зольность

Данные о содержаниях цезия в функции зольности получены для углей России [6, с. 113; 242], Бельгии [365, р. 148], Болгарии [459, 133], Турции [589] и Канады [356, р. 30].

Россия: разные угли

В каменных углях Кузбасса зависимость содержания Cs в угле от зольности описывается линейным уравнением: $Cs \text{ (г/т)} = 0.3638 + 0.0903A^d$, а в золе зависимость описывается другим линейным уравнением $Cs \text{ (г/т)} = 4.8074 + 0.1386A^d$. По фракциям разной плотности содержания Cs в угле либо растут, (а в золе проходят через максимум в среднезольной фракции с $d = 1.3-1.5 \text{ г/см}^3$, A^d 20–30 %), либо кривые по углю и золе похожи [6, с. 113]. Первый случай означает заметный вклад $Cs_{орг}$, а второй – доминирование цезия в кластогенной золе угля.

В германиеносных миоценовых углях Павловского месторождения (Приморье) связь цезия с зольностью не установлена, тогда как в «нормальных углях» того же месторождения она очень четкая и по выборке 35 проб описывается уравнением линейной регрессии: $Cs \text{ (г/т)} = 0.07A^d (\%) + 0.04$, с коэффициентом корреляции 0.89 [242].

Болгария: разные угли

В болгарских углях только в трех месторождениях (Марица, Елхово, Волче Поле и отчасти Бургас) содержания Cs отчетливо нарастают по мере роста зольности. В других месторождениях (Бобов Дол, Г. Делчев, Пчеларово) в углях с зольностью 30 или 50 % отмечается промежуточный максимум, а в углях Перника – абсолютный максимум (~ 70 г/т Cs) при зольности ~ 70 %. В золах бурых углей месторождения Марица содержания Cs нарастают в ряду литотипов: ксилен → липтен → витрен → фюзен, а в месторождении Елхово липтен вдвое богаче цезием, чем ксилен. Не исключено, что столь странное распределение объясняется ощутимым вкладом в баланс цезия биогенной виртуальной фракции $Cs_{био}$ [459]. По данным Гр. Ескенази и Л. Ивчиновой [459], на месторождениях Канина и Пирин максимальные накопления Cs отмечены в углистых породах. Очевидно, в них суммируются вклады терригенного и сорбционного цезия.

По данным И. Кортенского и др. [133, с. 39], изучавших буроугольный пласт «Д» на болгарском месторождении Перник, среднее содержание Cs составляет 5.1 г/т золы. Как можно судить по приведенному

ими графику [133, с. 40] по мере роста зольности от углей к углистым и слабоуглистым аргиллитам содержание Cs нарастает с промежуточным максимумом в высокозольных углях с зольностью ~ 50 %. В золе же этот максимум выражен особенно резко – здесь Cs значительно больше, чем в слабоуглистых аргиллитах. Такое распределение, во-первых, указывает на присутствие аутигенной фракции $Cs_{\text{сорб}}$ и, во-вторых, на вероятность присутствия в составе $Cs_{\text{сорб}}$ как формы $Cs_{\text{орг}}$, так и формы $Cs_{\text{мин}}$ (сорбированной на глинистом веществе).

Бельгия: карбоновые каменные угли

В товарных каменных углях и антрацитах [365, р. 148], сгруппированных нами по назначению в ряд нарастающей зольности (бытовое топливо → коксование → промышленность → ТЭС), по мере нарастания зольности содержание Cs в целом растет и в угле и в золе. Это может означать, что рост зольности сопровождается увеличением вклада золы-носителя Cs, например глинистого вещества.

Турция: палеогеновые бурые угли

При среднем содержании Cs в турецких нижнеэоценовых углях бассейна Соргун 4.8 г/т ($A^d \sim 18\%$), содержания его отчетливо нарастают по мере роста зольности (г/т): 1.1 ($A^d = 5.2\%$) \Rightarrow 2.2 ($A^d \sim 10.5\%$) \Rightarrow 8.6 ($A^d \sim 30\%$) [589], что в данном случае связано с доминированием формы $Cs_{\text{мин}}$.

Канада: юрские суббитуминозные угли

На месторождении Division Mountain (Юкон, Канада), в ряду нарастания средней зольности (A^d , %) “уголь 19.1 \Rightarrow углистые породы 46.4 \Rightarrow партинги 84.8” содержания Cs (г/т) нарастают [356, р. 30]: 0.3 (0.3–1.4) \rightarrow 0.7 (0.4–1.3) \rightarrow 2 (0.4–2.7). Очевидно, этот быстрый рост обусловлен доминированием $Cs_{\text{мин}}$.

Положение угля в колонке пласта

Распределение Cs по профилю угольных пластов изучалось в Кузбассе и оказалось, как правило, неспецифичным, вследствие сильной корреляции Cs с зольностью [6, с. 85]. Похожие данные получены и для некоторых зарубежных углей.

Например, в карбоновом угле пласта Dean, ЮВ Кентукки, опробованном на мощность 112.5 см шестью секциями (отвечающими петрографическим пачкам) Cs содержится в среднем 4.2 г/т золы. Наибольшее содержание отмечено в припочвенной пачке с относительно повышенной зольностью (11.48 %) – 11 г/т золы. Однако почти такое же содержание цезия и в прикровлевой сернистой высокозольной пачке ($A^d = 19.78\%$) с наивысшим содержанием в золе K_2O (3.07 %) [644]. Такое распределение не позволяет судить о наличии постседиментационного «контактового» обогащения угля цезием.

В пяти вертикальных профилях по карбоновому пласту Fire Clay (Восточный Кентукки), разделенному прослоем тонштейна-флинткля на две пачки, отличающиеся по сернистости и зольности, содержание Cs в золе секционных проб составляет 0.4–4 г/т. Аномальные значения зафиксированы в контактных секциях: под тонштейном 22 г/т и над ним 11–12 [552]. По аналогии с выводами, сделанными для Zr, Hf, U, Th, REE, можно думать, что источником Cs в аномальных пробах послужила кислая пирокластика – соседний тонштейн.

1.3.8. ВОПРОСЫ ГЕНЕЗИСА

Ранее вопросами генезиса цезиеносных углей никто не занимался, поскольку такие угли были попросту неизвестны. Появившиеся в последние годы материалы по лигнитам Турции и Греции подсказывают один из механизмов сингенетичного накопления Cs в углях – поступление в углеобразующие торфяники кислой пирокластики. Возможно также обогащение углей за счет терригенной кластики. Так, накопление Cs в лигнитовых пластах турецкого среднемиоценового месторождения Gokler связывают с петрофондом – вероятным присутствием цезийсодержащих слюд в обломочном материале [589].

Уникальные концентрации Cs в германиеносных миоценовых бурых углях Павловского месторождения (Ханкайский бассейн, Приморье) связывают с тем же механизмом, как и обогащение их германием – а именно, с поступлением вулканогенных парогидротерм в подземные воды, циркулировавшие в угленосной толще. *«Именно в хлоридных водах термальных источников современных вулканических областей фиксируются наиболее высокие концентрации не только Ge, но и других элементов-спутников германиевого оруденения..., в том числе Rb и Cs»* [242, с. 285]. В.В. Середин подчеркивает важную особенность рудоносных гидротерм – аномально низкое отношение Rb/Cs в интервале 0.9–1.6.

Так же, как для Rb и Li, для Cs теоретически возможно эпигенетическое накопление в углях, при воздействии на них обогащенных редкими щелочами пластовых рассолов [643]; впрочем, конкретными данными мы не располагаем.

1.3.9. ПОВЕДЕНИЕ Cs ПРИ СЖИГАНИИ УГЛЕЙ

Хотя цезий обладает токсичными свойствами, вопрос о его возможной эмиссии при углесжигании специально не изучался вследствие его низких содержаний в углях. Между тем, уже давно известен факт потерь цезия при высокотемпературном озолении углей. Это значит, что поступление цезия в газовую фазу при промышленном сжигании углей на ТЭС вполне вероятно.

Мы располагаем данными о распределении цезия в золошлаках и уносах на некоторых ТЭС России [104], Голландии [657], Испании [636, 714, 715], Болгарии [787, 792], Турции [586, 587], США [339; 644] и Бразилии [703].

Имеются также данные о фазовом и гранулометрическом распределении цезия в уносах [389, р. 1039; 409, 791, р. 1567, 1574; 793].

Для изучения выщелачивания цезия из зольных отходов ТЭС проводился мониторинг или лабораторные эксперименты; такие данные получены для ТЭС Турции [793], Испании [636, р. 411] и Бразилии [703, р. 12].

Необходимо отметить противоречивость имеющейся информации о распределении цезия в зольных отходах. По одним данным никакой существенной дифференциации Cs в уносах не происходит, и, соответственно, нет и сколько-нибудь заметной атмосферной эмиссии цезия. По другим – цезий все-таки обогащает тонкие фракции уносов, что ведет к ощутимой атмосферной эмиссии, по крайней мере – твердофазной.

Например, энергетические каменные угли Австралии и США, импортируемые в Нидерланды, имеют среднюю зольность 11 % и среднее содержание Cs 1 г/т (или 9 г/т в пересчете на золу). По 16 сериям анализов, охватившим все нидерландские ТЭС с пылеугольной схемой сжига-

ния наблюдается следующее распределение концентраций Cs в технологической цепочке [657], г/т:

9 (зола исходного угля) \Rightarrow 9 (золошлак) \Rightarrow 9 (уносы с четырех полей электрофильтров, с медианным диаметром частиц от 22 до 3 мкм) \Rightarrow 9 (эмитированный тончайший унос, три фракции с медианным диаметром от 3 до < 0.3 мкм).

Таким образом, цезий здесь совсем не фракционируется в зольных отходах сжигания.

Однако другие данные как будто указывают на реальную эмиссию цезия. Например, прокаливание пробы антрацита Восточного Донбасса в муфельной печи при 1200 °С в течение трех часов привело к потере 41 % всего Cs [104, с. 152]. Хотя условия эксперимента не соответствуют промышленному сжиганию угля (пребывание угольной пыли в высокотемпературной зоне топки в течение всего нескольких секунд), они все-таки указывают на возможность значительной эмиссии цезия. Действительно, эмитированные зольные уносы от сжигания миоценовых лигнитов месторождения Сома (СЗ Анатолия, Турция) несут 23–46 г/т цезия [691]. Если пересчитать на золу медианное содержание цезия в лигнитах, составляющее примерно 4 г/т (по семи образцам, представляющим 7 шахт), получим около 17 г/т. Таким образом, цезий в этих уносах не только не накапливается, но и находится в дефиците относительно золы исходного угля, что означает существенную эмиссию его в газовой фазе. По нашим данным (Остащенко, Юдович, 1997 г.), на воркутинской ТЭЦ-2, сжигающей каменные угли Печорского бассейна, Cs следующим образом распределен между золошлаками (25 проб) и уносами (25 проб), г/т: *золошлаки* – 7.1, *уносы* – 6.0. Таким образом, уловленные уносы не концентрируют цезий, скорее они им несколько обедняются – очевидно, за счет атмосферной (твердофазной?) эмиссии.

Если из средних цифр содержания Cs в золах углей, сжигаемых на 11 болгарских ТЭС [792], выбрать наибольшую – 20 г/т (ТЭС Руссе, Свистов, Варна и Девня), то Cs распределяется в продуктах сжигания следующим образом, г/т: 20 (исходная зола) \Rightarrow 15 (золошлаки) \Rightarrow 12 (уносы). Таким образом, происходит обеднение цезием промышленных зольных остатков, что указывает на эмиссию части Cs. Эту часть болгарские исследователи оценивают как 10–20 %.

Зольный и сернистый суббитуминозный уголь в СВ Испании содержит 3.8 г/т Cs [636, р. 412]. При сжигании на 1050 МВт ТЭС, Cs следующим образом распределяется в отходах (г/т и % от исходного содержания в угле¹¹): 13 (золошлак, 35) \Rightarrow 16 (уносы, 62) \Rightarrow эмиссия, 2 %. Поскольку в уносах цезия несколько больше, чем в золошлаке, не исключено, что полученная по разности величина эмиссии реальна, а не есть результат аналитической погрешности. Очевидно, что если эмиссия все-таки есть, то она полностью твердофазная (в «проскоке» – тончайшей фракции уноса).

Реальность атмосферной эмиссии цезия подтверждается анализом почв. По мере приближения с подветренной стороны к трубам Новочеркасской ГРЭС, сжигающей антрациты Восточного Донбасса со средним содержанием Cs 9.6 г/т, в почвах за счет атмосферных выпадений содержание Cs возрастает примерно на 80 % по сравнению с фоновым, г/т: 1.6 (в 20 км) \rightarrow 2.9 (в 1 км) [104, с. 172].

¹¹ Цифры приблизительные, так как сняты нами с графика [636, р. 412].

1.3.10. ВЫВОДЫ

1. Угольные кларки цезия составляют 0.98 ± 0.13 и 1.1 ± 0.12 г/т для бурых и каменных углей соответственно. Зольные кларки оцениваются соответственно как 5.2 ± 0.7 и 8.0 ± 0.5 г/т, в среднем 6.6. Согласно В.В. Середину, на Павловском буроугольном месторождении в Приморье содержания Cs так высоки, что целесообразно «*проведение специального исследования по полному извлечению Cs*» [242, с. 286].

2. Если принять кларк Cs в осадочных породах равным 7.7 г/т, то зольный кларк концентрации цезия (коэффициент углефилльности) получается около 0.9. Это значит, что в среднем золы углей примерно на 10 % беднее цезием, чем осадочные породы. Таким образом, цезий – неуглефильный элемент, связанный в основном с кластогенной золой, что и обуславливает характерную позитивную корреляцию его с величиной зольности углей (подобную таковой для золообразующего аналога Cs – калия).

3. Тем не менее, в золах некоторых углей и особенно – углистых пород, цезий дает повышенные концентрации, обусловленные добавками сорбционного цезия, по-видимому, как в форме $Cs_{орг}$, так и $Cs_{мин}$.

4. Фактором аномального сингенетичного накопления цезия в углях является попадание в углеобразующий торфяник кислой пирокластики. Мощное накопление Cs в бурых углях Приморья произошло вследствие эпигенетического воздействия на угленосную толщу вулканогенных гидротерм с аномально низким отношением Rb/Cs.

5. Пока нет должной ясности в поведении Cs в процессе промышленного сжигания углей. По одним данным существенного фракционирования цезия по зольным отходам не происходит, и соответственно атмосферная эмиссия цезия считается несущественной. По другим – Cs накапливается в тонких фракциях уносов, и атмосферная эмиссия Cs может составлять величину порядка 10–20 %. Этот вопрос нуждается в уточнении.

1.4. ТАЛЛИЙ

Таллий в углях был открыт в 1927 г. в уносах газового завода, работавшего на углях Южного Йоркшира [719]. В дальнейшем В. Гольдшмидт сообщал о присутствии в золе углей до 5 г/т Tl [505]. Наиболее современный очерк геохимии Tl в углях опубликован в монографии [328, с. 52]. Изученность таллия остается низкой; ниже приведены краткие выводы.

1. Кларки таллия (г/т) в бурых и каменных углях составляют 0.68 ± 0.07 и 0.58 ± 0.04 , а в их золах соответственно 5.1 ± 0.5 и 4.6 ± 0.4 . Если принять кларк Tl в осадочных породах равным 0.9 г/т, то зольный кларк концентрации таллия (коэффициент углефилльности) получается около 5.5, т. е. Tl является углефильным элементом.

2. Преимущественными формами нахождения таллия в углях являются минеральные: сульфидная и силикатная; существование формы $Tl_{орг}$ проблематично.

3. Накопление таллия в углях может быть как син-, так и эпигенетическим. В последнем случае возможна ассоциация Tl с элементами «карлинского гидротермального парагенезиса» – Au, Hg, Sb (As).

4. Токсичность таллия и заметная его доля, эмитируемая в атмосферу при сжигании углей, требует более детального изучения его геохимии в уг-

лях – прежде всего в сернистых, некоторые из которых могут оказаться таллиеносными.

Некоторые новые данные

За период подготовки и публикации очерка «Таллий» [328], нам стали доступны дополнительные данные о содержаниях Тl в углях Китая [557, р. 45; 834, р. 55–56] и о поведении таллия при сжигании на ТЭС углей Бразилии [703, р. 5]. Выполнено также термодинамическое моделирование поведения таллия при термоллизе углей в окислительных (сжигание на ТЭС) и восстановительных (коксование) условиях [821], причем впервые было учтено возможное взаимодействие Тl с присутствующими в дымовых газах золообразующими и малыми элементами (в том числе с галогенами) и с элементами-примесями; содержания последних были соизмеримы с содержанием таллия, т. е. принимались на уровне первых г/т.

1.5. СТРОНЦИЙ

Первооткрывателем Sr в углях, вероятно, является Дж. Мингей, определивший в 1907 г. 10 г/т Sr в японских углях [663], хотя присутствие Sr в эпигенетических баритах из угольных шахт Англии было известно и раньше. В 1930-е гг. несколько цифр было опубликовано Е. Тило и В. Ноллом [678; 776]. Отметим также одно из первых описаний инфильтрационного (?) целестина в карагандинских углях, принадлежащее известному русскому петрографу С.Д. Четверикову¹² [55]. Получила известность работа Т. Рафтера, описавшего в 1945 г. бурые угли Вайкато в Новой Зеландии, содержавшие до 1.3 % SrO в золе [717].

Хотя данные о содержаниях Sr в золе углей присутствуют во множестве публикаций, работ, *специально посвященных геохимии Sr в углях*, очень немного. Это статья Ю.А. Ткачева и др. по бурым углям Киргизии [268] и публикации по бурым углям Словакии [655], Венгрии [527] и Болгарии [461].

1.5.1. ОСОБЕННОСТИ ГЕОХИМИИ Sr В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА

В зоне гипергенеза Sr является геохимическим аналогом Ca, он выносится в кислых гумидных ландшафтах и может накапливаться в аридных, образуя труднорастворимые карбонаты, фосфаты и сульфаты.

По данным для пресных вод 10 тропических и субтропических регионов (средняя минерализация 185 мг/л и pH = 6.4), общее среднее содержание Sr 47 мкг/л при колебаниях средних от 19.3 (влажная саванна) до 82 (субтропические леса) [296, с. 73]. В болотных водах умеренно-влажного климата (средняя минерализация 89.5 мг/л и pH = 5.7) среднее содержание (кларк) стронция по оценке С.Л. Шварцева составляет 145 мкг/л. По данным 94 анализов подземных вод Кузбасса со средней минерализацией 758 мг/л и pH 7.53, среднее содержание Sr 1.1 мг/л [73].

В кислых хлоридных углекислотных гидротермах вулканических областей содержится до 24 мг/кг Sr. Огромные концентрации Sr отмечались в

¹² В лекциях по кристаллооптике перед студентами-геологами Московского университета (1956 г.) проф. С.Д. Четвериков приводил этот факт как характерный пример кристаллооптической диагностики минерала.

платформенных Cl–Ca-рассолах, связанных с эвапоритовыми толщами – до 200 мг/кг! [18]. С этим явлением связано формирование эпигенетических целестиновых руд.

В речных долинах Белоруссии, в местах появления сорбционного барьера $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (горизонт ожелезнения пойменных почв, железистый гель на выходах грунтовых вод, обломки болотных руд в русле) концентрация чернобыльского изотопа ^{90}Sr возрастает в 5–10 раз по сравнению с фоновой. Эффективность поглощения ^{90}Sr увеличивается с увеличением в сорбенте структурной воды. Формы поглощенного изотопа распределены следующим образом (в % от валового количества):

| | |
|-------------------------------|-------|
| Аморфное соединение..... | 32–58 |
| Обменная | 16–48 |
| Водорастворимая | 1–9 |
| Органическая (локально) | 5–18 |

Эксперименты по сорбции Sr^{2+} (0.2 моль/л) на свежеприготовленном аморфном $\text{Fe}(\text{OH})_3$ показали, что заметное поглощение начинается только с $\text{pH} = 5$ и достигает 1.8 мг/экв на 1 г сорбента при $\text{pH} = 9$. Сорбционные свойства лабораторного осадка $\text{MnO}(\text{OH})_2$ заметно слабее (~ 0.8 мг/экв при тех же условиях). Считают, что «в условиях эксперимента наряду с поверхностной адсорбцией параллельно происходит хемосорбционный процесс с образованием ферритов и манганата стронция...» [145, с. 155].

Кроме того, отличным сорбентом изотопа ^{90}Sr оказался природный железистый боксит (Al_2O_3 31.17 %, Fe_2O_3 27.63, TiO_2 4.33): независимо от pH из раствора с активностью 10^4 – 10^5 Бк/л изотоп поглощался практически полностью (более 97 % от взятого количества). Природный каолин поглощал ^{90}Sr несколько хуже, причем сорбция зависела от pH и достигала 87–97 % при $\text{pH} = 6$ –9. Экспериментаторы считают, что «разница в поглощении радиоизотопов... очевидно, связана с наличием катионов металлов... способных обмениваться или связываться радиоионами» [145, с. 157].

Биофильность Sr низкая и близка к таковой у Ca. В золах наземных соудистых растений содержится 0.14 % Sr, в золах бриофитов – 0.04 [740]; в сухом тотальном планктоне – в среднем 93 г/т Sr, что дает коэффициент биологического поглощения (КБП) всего 10 [330]; в черных сланцах по двум оценкам кларк Sr 290 и 230 г/т [330], а в почвах – 240 [768, p. 185].

В дренажной системе около мощной ТЭС Savanna River Project (Южная Каролина, США) в течение года изучалось распределение Sr на пути от золохранилища к соседнему болоту, куда по отводному каналу поступала зольная пульпа. Были получены следующие ряды концентрации Sr, г/т: вода 0.3 → осадок 236 → водные растения 60 → беспозвоночные 48 → рыбы 76. Таким образом, биота (особенно рыбы) сильно концентрирует Sr из воды [400].

Стронций в торфах

Присутствие стронция в торфах представляет интерес для угольной геохимии – как свидетельство возможного сингенетичного накопления его в углях. В торфах бывшего СССР среднее содержание Sr 50 г/т [302, с. 125], при этом в верховых, переходных и низинных торфах Европейской части России – 15, 17 и 92 г/т Sr соответственно [232], что дает на золу содержания до 1000 г/т. Это больше, чем в золе возможных торфообразователей, и

свидетельствует о сорбции торфом Sr из воды, чего и следует ожидать, исходя из большого сходства геохимии Sr и Ca.

В торфах юга Западной Сибири в среднем по 2257 анализам содержится 822 г/т Sr [160] (скорее всего, в золе). В греческом торфянике Филиппи¹³ содержания Sr составляют 85–245 г/т золы [584, р. 1479], при средней зольности 34.3 % это дает в среднем 173 г/т золы.

Взаимодействие Sr с гумусовым ОВ

Очевидно, что значительная часть стронция подобно кальцию сорбируется ОВ из торфяных вод, что подтверждается экспериментами. Так, в экспериментах по сорбции Sr^{2+} на беззольной гуминовой кислоте (ГК), выделенной из подмосковного торфа (100 г ГК, 40 мл раствора $SrCl_2$ с концентрацией 10 мкг/л Sr) максимум сорбции при pH = 5.4 был достигнут через 1–2 суток и составил около 20 мг Sr на 1 г ГК, т. е. ~ 2 % Sr. Поглощение стронция торфом трактуется как хемосорбция – комплексообразование [47].

Опыты по сорбции Sr^{2+} на литотипах болгарского бурого угля с последующей десорбцией комплексообразователем (винной кислотой) показали, что Sr, по-видимому, вначале связывается с угольным ОВ посредством ионного обмена, а затем образует более прочные металлорганические комплексы [78].

Два испанских лигнита с зольностью 24 и 25 % поглотили из азотнокислого раствора до 0.26 и 0.80 мг-экв/г Sr соответственно, т. е. примерно до 4 % Sr! Соответствующие факторы обогащения составили 585 и 650. ГК, извлеченные из этих лигнитов, также обладают высокой сорбционной емкостью к стронцию: 1.13 % при pH = 6 и 1.6 при pH = 8 [568].

1.5.2. ОЦЕНКИ УГОЛЬНЫХ КЛАРКОВ

Вычисленные в 1985 г. кларки Sr в углях составляли 130 ± 24 и 76 ± 23 , а для зол 1100 ± 310 и 460 ± 80 г/т соответственно для бурых и каменных углей [331, с. 20].

Большинство оценок средних содержаний Sr для крупных территорий находится на уровне мировых кларков, например, среднее для углей США – 130 г/т [470], для Австралии ~ 100 [768, р. 185]. Согласно оценкам В. Боушки и И. Пешека [374], кларк Sr (среднее геометрическое по 3852 анализам) для бурых углей мира составляет 99 г/т, а для миоценовых лигнитов Северо-Богемского бассейна (32 анализа) – 72 г/т. По данным 550 анализов ближе не охарактеризованных китайских углей, фоновые содержания Sr находятся в интервале от 30 до 300 г/т, при среднем арифметическом 160 [557, р. 45].

1.5.3. НОВЫЕ ОЦЕНКИ

Новый расчет кларков Sr, выполненный М.П. Кетрис в 2004 г., показал, что подключение к оценке большого количества новых анализов по ранее слабо изученным (или вовсе не изученным) углям привело к следующим результатам (г/т) (рис. 7):

бурые угли (78 выборок, около 16.2 тыс. анализов): 120 ± 10 (уголь) и 740 ± 70 (зола);

¹³ Подробнее об этом торфянике см. разд. 1.1. «Литий» на стр. 10.

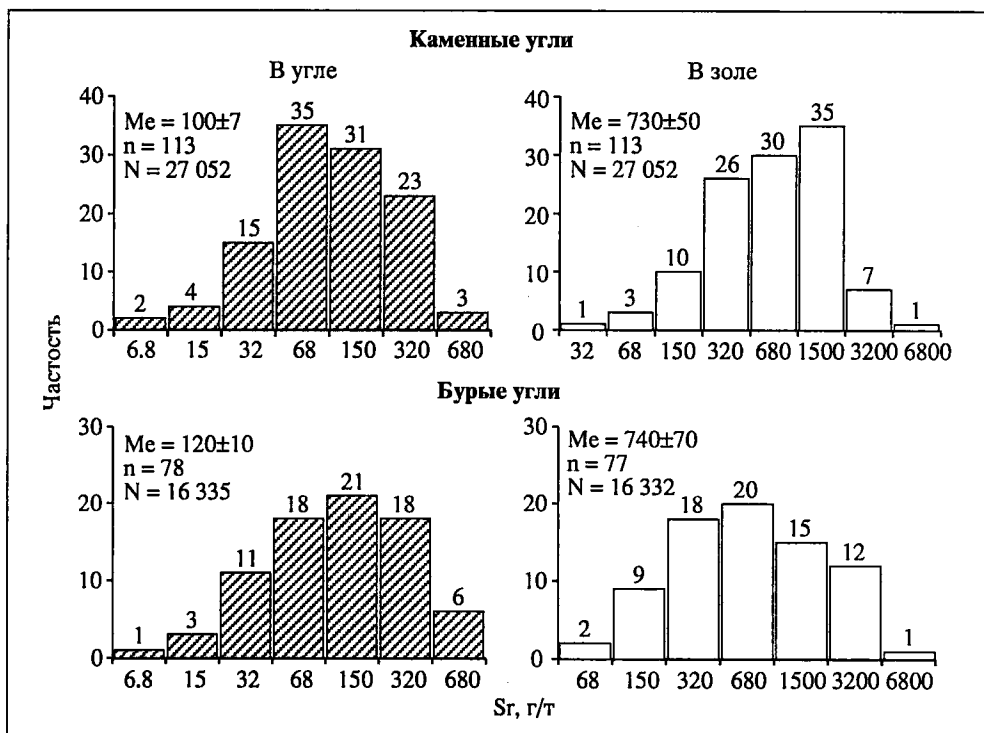


Рис. 7. Частотное распределение Sr в углях мира.
N – число анализов, n – число выборок, Me – медианное содержание

каменные угли (112 выборок, около 26.4 тыс. анализов): 100 ± 7 (уголь) и 730 ± 50 (зола).

Таким образом, кларк Sr в бурых углях не изменился ($130 \pm 24 \Rightarrow 120 \pm 10$ г/т), а в каменных – значимо вырос ($76 \pm 23 \Rightarrow 100 \pm 7$). Существенно понизился зольный кларк бурых углей, но средний зольный кларк понизился незначительно ($780 \Rightarrow 735$). Итак, осталась в силе наиболее важная особенность геохимии Sr – *бурые угли в среднем богаче стронцием, чем каменные*. Причина этого не вызывает сомнения: Sr, подобно Ca, выносятся из углей при их метаморфизме [331, с. 20].

Коэффициент углефилльности

Среднее содержание Sr в золах углей – 735 г/т. Если принять кларк стронция в осадочных породах равным 270 г/т, то коэффициент углефилльности получается равным $735/270 = \sim 2.7$, т. е. на уровне мировых угольных кларков стронций является углефилльным элементом.

1.5.4. НЕКОТОРЫЕ СТРОНЦИЕНОСНЫЕ УГЛИ

На околокларковом фоне выделяются угли с повышенными средними содержаниями Sr, составляющими 240–320 г/т, с отдельными аномалиями, достигающими иногда нескольких кг/т. Так, фоновое содержание стронция в углях бывшего СССР В.Р. Клер оценивал цифрой 80 г/т, «локально высо-

кое» – 500–5000 и предельное – 50 000 [117, с. 68]. Особенно характерны накопления стронция для *бурых углей*, например, для миоценовых в Венгрии, мезокайнозойских Запада США, для палеогеновых новозеландских и др. Среди *каменных углей* обогащены Sr юрские угли Ю. Якутии, карбоновые – Аппалачей и долинской свиты Карагандинского бассейна (Казахстан), пермские – Австралии и т. д.

Россия: разные угли

Среди *бурых углей* стронциеносны юрско-меловые угли Ленского бассейна [313] и юрские угли Восточного склона Урала. Как отмечает А.Н. Сухоруков, в юрских углях Ивдельско-Тагильской зоны отмечены «повышенные концентрации» Sr на уровне 300–500 г/т [262, с. 408]. Никакой дополнительной информации не приведено.

При среднем содержании Sr в юрских углях нижней (макаровской) свиты Канско-Ачинского бассейна 125 г/т, аномальные содержания достигают 1600 [278, с. 84]. В палеогеновых бурых углях Талду-Дюргунского месторождения (Горный Алтай) среднее содержание Sr составляет 410 г/т и ~ 1400 г/т в пересчете на золу [10; 12, с. 132, 143].

Среди *каменных углей* повышенное содержание Sr отмечено в углях Восточного Донбасса. По выборке 336 проб, среднее содержание Sr в каменных углях и антрацитах Восточного Донбасса составило 425 г/т. На этом фоне выделяются угли западной части Шахтинско-Несветаевской синклинали на юге территории со средним (по 91 пробе) 873 г/т, вплоть до 3000 г/т в антрацитах. Здесь Ф.Ф. Таранушич выделяет субширотный «стронций-золото-полиметаллический пояс», связывая вышеописанное накопление элементов-примесей с гидротермальными процессами, порожденными магматизмом [265].

В тощих пермских углях Курайского месторождения Горного Алтая, в среднем по 14 пробам содержится 702 г/т Sr, что при средней зольности 19.5 % [12, с. 142] дает в пересчете на золу 3600 г/т Sr.

По данным томских геологов, в отдельных пробах антрацитов Горловского бассейна (в целом бедных элементами-примесями) установлены геохимические аномалии, достигающие 3600 г/т Sr. Допускают, что они имеют эпигенетическую гидротермальную природу и связаны с послепермскими дайками, прорывающими угленосную толщу [12, с. 138].

По данным анализа двух проб (сборной и секционной) на Жиганском месторождении зрелых бурых углей содержания Sr достигают 2200 г/т угля и 9600 г/т золы [245].

Согласно российскому нормативу 1996 г., в качестве «минимального содержания, определяющего возможную промышленную значимость товарных энергетических углей», принято содержание Sr 400 г/т угля и 2000 г/т золы [89, с. 14]. Как видим, среди приведенных цифр есть такие, которые превышают эту норму.

Казахстан и Киргизия: юрские бурые угли

В золах юрских бурых углей Алакульского месторождения содержания Sr до 1 % [2], а в золах бурых углей Киргизии, по пулоколичественным данным Ю.А. Ткачева, могут достигать 3 % [268].

Венгрия: юрские бурые угли

Среднее содержание Sr в золе лигнитов бассейна Мечек 6400 г/т, аномалии же достигают 13 000 г/т! [527].

Германия: неогеновые бурые угли

Мощные аномалии Sr характерны для золы нижнемиоценовых бурых углей Нижнерейнского бассейна, отличающихся очень низкой

зольностью. Например, в угле месторождения Garsdorf-III содержится 104 г/т Sr, что при зольности 1.8 % дает на золу 7400 г/т Sr [701]. Среди миоценовых бурых углей Восточной Германии выделяется пласт Лаузиц-4, содержащий много стронция (> 10 000 г/т золы), а также бора (350 г/т золы) [642].

Болгария: третичные бурые угли

В золе верхнеэоценового лигнитового пласта мощностью 20 м на Станянском месторождении по данным более десятка¹⁴ борздовых секционных проб определено в среднем 3441 г/т Sr, что существенно выше зольного кларка для бурых углей [136, с. 62]. В золе плиоценовых лигнитов Самоковского бассейна в среднем по 26 пробам ($A = 22.4\%$) содержится 2455 г/т Sr, что более чем втрое превышает зольный кларк бурых углей [132, с. 178].

Турция: третичные бурые угли

Из девяти угленосных районов Турции относительно повышенным содержанием стронция выделяется регион Центральной Анатолии. По данным 14 анализов среднее содержание Sr в *товарных лигнитах* составляет 400 (76–1289) г/т, или 1835 г/т в пересчете на золу [779, р. 651, 653].

Китай: верхнепермские каменные угли

В сернистых углях автономного региона Guangxi в южном Китае, по четырем пластам (4 пластовых и 11 секционных проб) из четырех действующих шахт среднее содержание Sr составляет 704 г/т. Максимальное содержание – 2397 г/т и 6790 г/т в пересчете на золу¹⁵ – отмечено в шахте Lilan, в пласте № 4 мощностью 1.15 м – в его верхней секции длиной 0.25 м, с зольностью 35.3 % [832].

Новая Зеландия: палеогеновые бурые угли

Мощные накопления стронция в углях Вайкато известны еще с середины 1940-х гг. [717]. Средние содержания Sr по месторождениям достигают 340 г/т угля и 6800 г/т золы [593].

США: разные угли

Меловые угли Аляски (месторождение Cape Beaufort) обогащены стронцием. При среднем содержании Sr¹⁶ 151 г/т угля и 1020 г/т золы, в отдельных пробах содержание Sr достигает 918 г/т угля и 5270 г/т золы [720]. В палеогеновых лигнитах Ю. Дакоты даже среднее содержание Sr составляет 600 г/т [702], что в пять раз выше кларка Sr для бурых углей.

Канада: разные угли

Много стронция в палеоценовых лигнитах Саскачевана – в среднем от 288 до 537 г/т угля по трем пластам и от 1900 до 6200 г/т на золу [357, с. 115]. Это намного выше угольных и зольных кларков для бурых углей. Например, в пятиметровом пласте Эстеван среднее содержание Sr составляет 540–680 г/т, что при средней зольности 11.4 % дает зольный $KK = 16$ [358]. В 12 разрезах, охватывающих 30 угольных пластов верхнемеловой угленосной формации Horseshoe Canyon, в районе Red Deer River valley (Альберта), содержания Sr в среднем составляют от 180 до 360 г/т. При средней зольности углей по разрезам 10–20 % это дает в пересчете¹⁷ на золу до 2800 г/т Sr [521].

¹⁴ По углям и углистым глинам взято 20 проб, но сколько конкретно по углям – не указано.

¹⁵ Наш пересчет.

¹⁶ Наш пересчет со SrO в оригинале.

¹⁷ Наш пересчет.

1.5.5. УГОЛЬНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ

В среднем по семи выборкам (1140 анализов) золы угольных включений содержат 1200 ± 150 г/т Sr [311, с. 106], что выше зольного кларка Sr для углей в пластах, хотя, как мы видели, золы многих бурых углей могут быть значительно богаче стронцием. Например, на Малиновском месторождении урана палеодолинного типа (Чулымо-Енисейская впадина, юг Западной Сибири) рудоносность приурочена к базальному «продуктивному горизонту» (J_3-K_1pg), представленному сероцветными аллювиальными песками, гравийниками и галечниками. В них отмечены «обломки блестящих черных витрен-клареновых углей» размером 1–10 мм, содержащих 400 ± 30 г/т Sr. Полагают, что это продукты размыва угольных пластов [205, с. 896].

В золе лигнитизированной древесины, захороненной в плиоценовых галечниках вскрыши Павловского буроугольного месторождения в Приморье, в среднем по анализам 12 образцов определено 308 г/т Sr. Максимальное содержание составляет всего 700 г/т. Тем не менее в числе минеральных и микроминеральных фаз отмечен титанат таусонит $SrTiO_3$ (как бы стронциевый аналог перовскита) [254].

Таким образом, в отличие от таких элементов, как Ge, V, Cr, Ni, стронций нельзя считать характерным элементом угольных включений. Например, сравнение содержания Sr в золе включения витренизированной древесины (обломок ствола, $3,5 \times 0,15$ м) с геохимическим фоном Sr во вмещающих олигоценых туфах (д. Тополово, Восточные Родопы, Болгария) [456] позволяет вычислить зольный КК ($167/130 = 1,2$), значительно пониженный по сравнению с кларковым зольным КК для бурых углей, составляющим около 2,7. Если по данным, приведенным Гр. Ескенази [456], сравнить содержание Sr в витренизированных древесных включениях и в витрене из пластов на болгарском олигоценом буроугольном месторождении Волче Поле, то окажется, что Sr не накапливается во включениях по сравнению с пластовым витреном; при этом на уровень содержания Sr существенно влияет состав золы: в железистых золах стронция существенно меньше (103 г/т против 417; а в золе пластового витрена – 593 г/т)¹⁸.

1.5.6. ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ

По аналогии с Ca, высокая углефилльность стронция объясняется его органофильностью, т. е. присутствием в углях сорбционной формы $Sr_{орг}$. Эта форма преобладает в бурых углях. Например, по оценке В.К. Беляева и др. (1991 г.) в бурых юрских углях Канско-Ачинского бассейна 86–90 % всего стронция связано с угольным ОВ [291, с. 38]. В каменных углях, по аналогии с Ca, должен происходить процесс трансформации $Sr_{орг} \Rightarrow Sr_{мин}$, поэтому в них вклады органического и минерального стронция могут быть соизмеримы (в отличие от резкого преобладания $Sr_{орг}$ в бурых углях).

Соотношение виртуальных фракций или модальных форм

Имеющиеся материалы показывают, что в разных углях наблюдается весьма изменчивое соотношение виртуальных (генетических) фракций

¹⁸ Подробнее об этих включениях см. в разд. 1.1. «Литий», с. 13.

стронция – сорбционных и кластогенных ($Sr_{\text{сорб}}:Sr_{\text{класт}}$) или органических и минеральных форм ($Sr_{\text{орг}}:Sr_{\text{мин}}$).

Например, характерно распределение Sr между легкой и тяжелой фракциями в стронциеносном угле Аляски: в среднем 52 и 188 г/т угля и 697 и 408 г/т золы [720]. Таким образом, уголь легкой фракции беднее стронцием, а зола, наоборот, богаче, чем зола тяжелой фракции. Такое распределение характерно для углефильных элементов с соизмеримыми вкладами органической и минеральной форм.

В антрацитах пласта i_3^* (Восточный Донбасс) стронций следующим образом распределен между ОВ и гидрослюдисто-каолининовым глинистым веществом, г/т: $Sr_{\text{орг}} 57.5 \Rightarrow Sr_{\text{глин}} 140.2$ [107, с. 134]. С учетом зольности, можно думать, что стронций примерно поровну распределен между двумя носителями: сорбционной и терригенной золой.

В экспериментах по последовательному выщелачиванию 10 стандартных образцов углей Аргоннской национальной лаборатории Sr в лигнитах и бурых углях на 93–98 % переходил в HCl-вытяжку, а в каменных – только на 50 %. В первых теоретически возможно растворение как формы $Sr_{\text{орг}}$, так и формы $Sr_{\text{карб}}$, однако корреляции с количествами карбонатов в углях не видно (довод в пользу доминирования формы $Sr_{\text{орг}}$). Нерастворимый Sr в каменных углях может присутствовать в форме $SrSO_4$ [479, р. 759].

Все же в каменных углях минеральный стронций ($Sr_{\text{мин}}$), по-видимому, чаще преобладает над органическим ($Sr_{\text{орг}}$). Например, суббитуминозный испанский уголь с зольностью 26.5 %, сжигаемый на крупной ТЭС¹⁹ мощностью 1050 МВт, содержит 164 г/т Sr. Путем статистической обработки данных минералогических и химических анализов плотностных фракций было рассчитано распределение Sr в угле: 10 % в ОВ, 78 % в алюмосиликатах, 12 % в тяжелых аксессуарах [714, р. 336]. Таким образом, здесь доли органической и минеральной форм относятся как 1:9.

При конверсии сернистого угля Иллинойского бассейна (Западный Кентукки) путем растворения в пиридине совместно с гидрогенизацией при $T = 455^\circ\text{C}$ и $P = 102$ атм (1500 psi) в пилотной установке производительностью 50 т/день, получали малозольный низкосернистый продукт (SRC – solvent refined coal) с выходом около 60 %; остальное представляли отходы – твердые (нерастворимый в пиридине остаток и осадок на фильтре) и жидкие (из них дополнительно извлекали серу). Принимая за «элемент-свидетель» калий (100 % в минеральной и 0 % – в органической форме), для которого отношение концентраций «К в SRC/К в исходном угле» составляло 0.0267, провели нормировку соответствующего отношения для остальных элементов-примесей. При содержании Sr в угле 152 г/т и в SRC – 4.4 г/т, получили соотношение $Sr_{\text{орг}}:Sr_{\text{мин}} = 34:66$ [467].

В трех образцах энергетических углей Австралии и США²⁰ было полуколичественно оценено фазовое распределение стронция между органическим (ОВ) и минеральным веществом (МВ), а также по минералам МВ²¹. В иллинойском угле доминирует $Sr_{\text{орг}}$ (72 %), в одном из австралийских – минеральный стронций в карбонатной форме (74 %), и в другом – соотношение $Sr_{\text{орг}}$ и $Sr_{\text{мин}}$ оказались соизмеримы, но с преобладанием второго (30:70) [715].

¹⁹ См. примечание 4 в разд. 1.1. «Литий» (с. 16).

^{20, 21} Подробнее об этих углях – см. разд. 1.1. «Литий», с. 17–18.

Сорбционная фракция ($Sr_{\text{сорб}}$) и органическая форма ($Sr_{\text{орг}}$)

Доминирование ($Sr_{\text{сорб}}$) проявляется в мощном концентрировании стронция в золе, что может обеспечиваться только за счет сорбционной добавки. Поскольку в таких случаях трудно предположить какую-то минеральную форму сорбированного стронция, наиболее вероятной является органическая форма $Sr_{\text{орг}}$ типа гумата. Примеры таких углей весьма многочисленны и включают бурые угли Киргизии [268], Болгарии [78, с. 46; 461], Германии [753, 754], Чехии [600], Словакии [655], США [360, 466, р. 37–40; 661, р. 1317], а также некоторые каменные угли США [732, 735].

Например, в качестве нацело органического может рассматриваться Sr в составе «гелинита» из бурых углей Восточной Германии, содержащего в золе 2100 г/т Sr [753], что в 3–4 раза выше, чем в рядовых углях Нидерлаузица с близкой зольностью [754]. Такое же предположение справедливо для бурых углей миоценового бурогоугольного месторождения Марица (Болгария), где в золе липтенов и ксиленов содержания Sr достигают 2 % [78, с. 46; 461].

В малозольных ($A^d = 3.2\%$) юрских антрацитах Назар-Айлоцкого месторождения Таджикистана установлена заметная концентрация Sr – в среднем по восьми пробам 6000 и максимально до 9300 г/т золы. Такое обогащение указывает на доминирование виртуальной фракции $Sr_{\text{сорб}}$ [46].

В бурых углях Словакии Sr иногда обогащает лигнитовые угли («ксилиты»), иногда атритовые («детрит») [655]. Здесь средние содержания Sr по отдельным месторождениям колеблются от 420 до 965 г/т золы, а максимальные достигают 5000 г/т. В этих углях нельзя исключить и присутствие части стронция первично-растительной природы ($Sr_{\text{био}}$). При этом анализы углистых глин показывают, что вклад терригенного Sr здесь очень невелик.

Польский каменный уголь марки 35 («ортококсовый») с зольностью 3.3 % и содержанием Sr в золе 1320 г/т, был поделен на четыре фракции [424]: < 1.35 г/см³ (выход 56.45 %, $A^d = 2.37\%$), 1.35–1.40 (27.7, $A^d = 3.32\%$), 1.40–1.45 (10.45, $A^d = 6.08\%$) и > 1.45 г/см³ (4.4, $A^d = 45.54\%$). В золе этих фракций Sr распределен следующим образом, г/т: 2350 \Rightarrow 1680 \Rightarrow 1080 \Rightarrow 310. Таким образом, Sr обогащает золу малозольных фракций (рис. 8), что ясно указывает на форму $Sr_{\text{орг}}$.

В малозольных палеогеновых углях Шпицбергена среднее содержание Sr составляет 0.3 % на золу, а максимальное достигает 1 % [385]. Очевидно, что столь высокие концентрации могут быть обеспечены только за счет аутигенного сорбционного стронция.

В юрских суббитуминозных углях месторождения Division Mountain (Юкон, Канада), в ряду нарастания средней зольности (A^d , %) «уголь 19.1 \Rightarrow углистые породы 46.4 \Rightarrow партинги 84.8 содержания Sr убывают, г/т: 408 (97–1183) \rightarrow 211

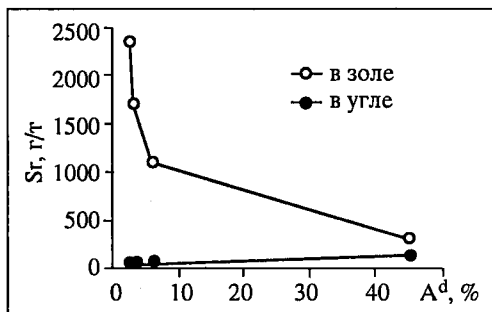


Рис. 8. Распределение Sr по фракциям польского коксующегося угля (построено по данным М. Дебской-Бес и др., 1989 г. [424]. Наш пересчет с золы на уголь)

Таблица 7

Сравнение содержания стронция в золах углей пласта Lower Kittaning и в сопровождающих пласт породах

(составлено по данным С. Шатцеля и Б. Стюарта, 2003 г. [735])

| Профиль | A ^d углей, % (число секци- онных проб) | Sr в зо- ле, г/т* | Sr в сланцах кровли, г/т | Sr в андеркле- ях, г/т (число секционных проб) | 3:4** | 3:5** |
|--------------|---|----------------------|-----------------------------|---|-------|-------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | | |
| Clearfield | 11.0 (6) | 800 | 300 | 100 | 2.67 | 8.00 |
| Enon Valley | 10.4 (5) | 960 | 200 | 150 (2) | 4.80 | 6.40 |
| Homer City | 10.0 (7) | 760 | 0 | 150 (2) | ? | 5.07 |
| Ogle | 10.3 (7) | 560 | 0 | 300 | ? | 1.87 |
| West Freedom | 10.4 (5) | 940 | Нет данных | 500 | — | 1.88 |

* Средние арифметические вычислены нами. В скобках – число секционных проб.

** Наши расчеты.

(75–400) → 201 (112–383) [356, р. 30]. Этот редкий тип распределения подчеркивает полное доминирование фракции $Sr_{\text{сорб}}$, скорее всего в форме $Sr_{\text{орг}}$. Заметим, что точно так же распределен и Ca, %: 2.71 (1.1–13.4) → 1.30 (0.6–2.0) → 0.34 (0.14–0.80).

В пяти профилях на действующих шахтах было проведено секционное опробование пенсильванского пласта Lower Kittaning, а также сопровождающих его пород – сланцев кровли и каолинистых глин (андерклеев) в его подошве. Анализы показали, что стронций обогащает золу угля (табл. 7) – несомненное свидетельство добавок аутигенной фракции $Sr_{\text{сорб}}$.

Зола эксплуатируемого угольного пласта Manchester в графстве Clay, ЮВ Кентукки (средняя мощность 0.65 м (0.48–0.74 м) и средняя зольность 5.4 % (3.79–7.11), по данным четырех среднепластовых проб несет в среднем кларковое содержание – 750 г/т Sr, при колебаниях по 12 секционным пробам от 322 до 3200. Максимум отмечен в очень малозольном угле ($A^d = 1.88$ %) с максимальным содержанием CaO в золе (10.5 %) и с максимальным содержанием кальцита (6 %) в составе минеральных примесей [732]. Вполне очевидно, что здесь доминирует форма $Sr_{\text{орг}}$, подобная, вероятно, гумату кальция.

Химическая природа фракции $Sr_{\text{сорб}}$

Более достоверное суждение о характере сорбционной фракции $Sr_{\text{сорб}}$, и, в частности, о возможной химической природе органической формы ($Sr_{\text{орг}}$) можно получить путем селективного выщелачивания углей.

Выщелачивание ближе не охарактеризованного китайского угля, содержащего 38.5 г/т Sr, раствором HNO_3 с pH = 2 в течение 10–60 ч изменялось по кривой с максимумом. После 30 ч обработки в раствор перешло 59 % исходного количества стронция [799, р. 104], что может быть суммой карбонатного и органического стронция.

Р. Миллер и П. Гивен, изучавшие четыре пласта американских бурых углей (лигнитов), обнаружили, что путем последовательной экстракции 1.0 н. раствором ацетата аммония и 1.0 н. HCl из них извлекается (в среднем по 64 секционным пробам) 54–95 и 5–14 % валового стронция соответственно. Первая фракция трактуется как $Sr_{\text{орг}}$ (про-

стые солеобразные гуматы), а вторая может представлять как хелатную $Sr_{орг}$ так и карбонатную форму $Sr_{карб}$ [661, p. 1317].

Из лигнитов Северной Дакоты и Техаса ($A^d = 9.5$ и 24.5%), а также из суббитуминозного угля Монтаны ($A^d = 4.9\%$) с исходными содержаниями Sr 485, 80 и 90 г/т, в 1М раствор ацетата аммония было извлечено соответственно 87, 81 и 24 % от исходного содержания. Этот стронций трактуется как ионообменная форма $Sr_{орг}$, связанная с карбоксильной группой. Последующая экстракция 1М HCl дала еще 13, 19 и 63 %. Эта фракция трактуется двояко: либо как форма $Sr_{орг}$ в составе координационных комплексов, либо как форма $Sr_{мин}$ в кислоторастворимых минералах. В данном случае вероятнее второе толкование [360].

Из золы бурых углей Киргизии Sr почти нацело выщелачивается 10 %-й HCl . Очевидно, что выщелачиваются $SrCO_3$ или SrO , получившиеся из $Sr_{орг}$ при озолении. Этот стронций прочно связан с угольным $ОВ$, так как не переходит в 10 %-ю HCl -вытяжку при обработке неозоленных углей [268].

Исследование распределения Sr в восьми сертифицированных стандартных образцах угля с помощью новейшей методики трехступенчатого селективного выщелачивания ($HCl + HF \rightarrow HNO_3 \rightarrow HCl + HF + H_3BO_3$) в сочетании с микроволновой обработкой показало, что более половины валового Sr присутствует в несulfидной минеральной форме, так как извлекается на первой ступени выщелачивания. Однако заметная часть его переходит и во вторую вытяжку ($Sr_{орг}$ или растворение пирита?). Ощутимая доля Sr (до 40–49 %) трактуется как форма $Sr_{орг}$, причем, по-видимому, она может быть разделена на более лабильную и более прочносвязанную [347, 624, p. 359]. В табл. 8 приведены данные для четырех образцов.

Микроминеральная форма

С развитием к концу 1970-х гг. техники сканирующей электронной микроскопии (SEM) и различных модификаций микрозондирования в углях были обнаружены многочисленные микроминеральные фазы с характерной размерностью в микроны и доли микрона. При стандартном дроблении угля эти включения не вскрываются и уходят в легкие фракции (shielded minerals), т. е. являются как бы компонентами угольного $ОВ$ [324, с. 90–94].

В частности, с помощью комбинированной техники SEM + EDS Р. Финкельману удалось наблюдать многочисленные микроминеральные включения, содержащие стронций. В стронциеносных меловых лигнитах Бойлах

Таблица 8

Фазовое распределение Sr (г/т) в четырех стандартных образцах углей
(составлено по данным К. Лабана и Б. Аткина, 1999 г. [624, p. 359])

| Степень выщелачивания | Форма Sr | Стандартный образец | | | |
|--|-------------|---------------------|----|-----|-----|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Первая: 2М HCl + 40 % HF Вторая: 2М HNO_3 Третья: $HNO_3 + HCl + HF + H_3BO_3$ | $Sr_{общ}$ | 92 | 89 | 134 | 42 |
| | $Sr_{мин}$ | 54 | 49 | 85 | 39 |
| | $Sr_{орг1}$ | 25 | 36 | 48 | 0.4 |
| | $Sr_{орг2}$ | 13 | 4 | 1 | 3 |

(Северная Дакота, 13 000 г/т Sr в золе) обнаружены, в частности, минералы типа крандаллита (гояцит?), Sr-содержащий барит и целестин. В пенсильванском пласте Сьювелл обнаружен стронцианит, в других углях отмечались стронциеносные редкоземельные фосфаты и карбонаты [471, 689]. По свидетельству Д. Свейна [768, р. 157], гояцит отмечался и в австралийских углях [800].

Тем не менее оценка вклада формы $Sr_{мин}$ для пласта Сьювелл составляет только 10 г/т – это меньше 5 % от валового содержания (240 г/т) [472]. Таким образом, в этом угле доминирует форма $Sr_{орг}$. Даже в стронциеносном угле Аляски (до 2900 г/т Sr в золе), несмотря на обилие здесь Ca-В-карбонатов, также очевидно доминирование неминеральной формы $Sr_{орг}$ [471, р. 212].

Макроминеральные формы

Как элемент-аналог кальция, катион Sr^{2+} с анионами карбоната, фосфата и сульфата способен давать плохо растворимые в воде соли. Кроме того, как это ни странно, имеются данные о присутствии Sr в пиритах. Все эти минералы можно наблюдать в обычных угольных препаратах.

Карбонаты

В карбоновых каменных углях Верхнесилезского бассейна Польши некоторая часть стронция может присутствовать в сидеритах. Так, в угольном пласте 504, шахта Сатурн (седловая свита намюра) в интервале 0.70–1.10 м от почвы пласта описан прослой блестящего угля, переполненного сидеритовыми конкрециями, которые состоят из микроскопических сфероидов. При среднем содержании в этом пласте Sr 21 г/т угля и 322 г/т золы, сидериты в среднем по 5 анализам содержат 28 г/т Sr (порода) и 51 г/т (зола) [696, с. 35]. Эти данные показывают, что вклад «сидеритового» стронция должен быть весьма небольшим, поскольку он не может обеспечить обогащение стронцием золы угля.

Содержания Sr в нижнеплиоценовых лигнитах месторождения Kalburçayırı (бассейн Kangal в Анатолии, на востоке Турции) околокарбонные или несколько повышенные. Средние содержания по восьми пластовым и 59 керновым пробам (2 пласта) составляют 453 и 485 г/т соответственно, аномальные достигают 1173 г/т. Стронций не обнаруживает корреляции с зольностью. Поскольку для этих углей характерно обилие прослоев, переполненных раковинками пресноводных гастропод (кальцит, арагонит), наиболее вероятными носителями Sr являются карбонаты, а также сульфаты – микроминеральный аутигенный Sr-барит [585].

В некоторых углях Австралии отмечали присутствие кальцита (?!), содержащего до 5 % Sr [380]. Видимо, это стронциеносный кальцит или даже арагонит, а так как вмещающие угли богаты Sr, то не исключено, что Sr в этом карбонате – аутигенный. Считают, что позитивная корреляция Sr с Ca, установленная для пермских каменных углей Нового Южного Уэльса (бассейн Gunnedah, Австралия) свидетельствует о вхождении стронция в инфильтрационный доломит [802].

Выше отмечались мощные аномалии Sr в золах палеогеновых бурых углей Шпицбергена (до 1 %) [385]. Поскольку в некоторых аномальных пробах отмечается карбонатная минерализация, не исключено присутствие части Sr в аутигенной карбонатной фазе.

Аномалии Sr в каменных углях Иллинойского бассейна (СЗ штата Кентукки), достигающие 1956 г/т золы, связывают с присутствием здесь эпигенетической карбонатной минерализации [556].

На основании анализов 75 секционных проб из 20 профилей по знаменитому пенсильванскому пласту Upper Freeport была установлена значимая позитивная корреляция в координатах «CaO–Sr» [393, р. 235]. Можно допустить, что такая корреляция отражает присутствие формы Sr_{карб.}

Фосфаты

По данным анализов 24 проб типовых углей, представляющих основные бассейны Великобритании, накопление стронция в некоторых углях связано с присутствием фосфатов [757].

Секционное опробование четырех испанских верхнекарбоновых пластов каменных углей бассейна Puertollano показало околосларковые содержания стронция: в среднем 22 г/т с аномалиями не выше 70 г/т. Значимая позитивная корреляция Sr–P указывает на фосфатную форму Sr в этих углях [342].

Повышенное содержание Sr в партингах из болгарских углей объясняют присутствием либо арагонита (Пирин), либо гипса (Елхово, Волче Поле). О вполне вероятном присутствии и фосфатной формы Sr_{фосф.} свидетельствует позитивная корреляция Sr–P, установленная для углей месторождений Пирин, Г. Делчев, Марица, а также для углистых аргиллитов месторождения Волче Поле [461].

В аномально богатых фосфором палеогеновых углях Аляски (прослой в мощном пласте на месторождении Белуга) отмечено также накопление Sr. Оба элемента входят в аутигенный крандаллит, образование которого связывают с выщелачиванием вулканического пепла [721].

Сульфиды

Как это ни странно (поскольку стронций – типичный элемент-литофил), но имеются некоторые данные и о сульфидной (?) форме стронция (табл. 9). Совпадение максимумов стронция с максимумами пиритной серы очевидно. Хотя эти косвенные данные может быть и не означают присутствия в угле

Таблица 9

Выборочные данные о распределении Sr при фракционировании трех образцов испанских антрацитов

(составлено по данным М. Мартинеза–Таразоны и др., 1997 г. [651, р. 399])

| Образец | Материал | A ^d , % | S _{пир.} , % | Sr, г/т |
|---------|---|--------------------|-----------------------|---------|
| 1 | Исходный уголь | 24.8 | 0.57 | 69 |
| | Легкая фракция < 1.4 г/см ³ | 3.2 | 0.06 | 12 |
| | Тяжелая фракция > 2.4 г/см ³ | 80.1 | 4.86 | 124 |
| 2 | Исходный уголь | 38.4 | 1.72 | 146 |
| | Легкая фракция < 1.7 г/см ³ | 12.4 | 0.38 | 87 |
| | Тяжелая фракция > 2.4 г/см ³ | 77.2 | 4.39 | 209 |
| 3 | Исходный уголь | 33.6 | 0.44 | 119 |
| | Легкая фракция < 1.6 г/см ³ | 6.5 | 0.09 | 74 |
| | Тяжелая фракция > 2.4 г/см ³ | 81.6 | 0.86 | 176 |

сульфидной формы стронция, они позволяют оценить соотношение концентраций форм $Sr_{орг}$ и $Sr_{мин}$ в диапазоне от 1:2 до 1:10. Тем не менее, прямые анализы пиритов подтверждают присутствие в них стронция. Более того, ранние и поздние пириты различаются по его концентрациям! Так, исследование пиритов из сернистого суббитуминозного угля СВ Испании (шахта Teguel) новейшим методом микролокального анализа LAMP-ICP-MS (лазерная абляция – ионизация в индуктивно-связанной плазме – анализ на квадрупольном масс-спектрометре) показало заметную разницу содержания²² стронция в сульфидах двух генераций, г/т [399, р. 329; 713]:

| | |
|---|----------------|
| Сингенетичный фрамбоидальный пирит (n = 14) | ~ 150 (80–240) |
| Эпигенетический пирит (n = 6) | ~ 10 (5–15) |
| Сингенетичный марказит | 14 |

Изменение форм нахождения

Содержания и формы нахождения стронция могут изменяться в процессах термального метаморфизма и гипергенеза угленосных толщ.

Катагенез (угольный метаморфизм)

Как уже отмечалось, бурые угли в среднем значимо богаче Sr, чем каменные. Эта разница еще резче проявлена в максимальных содержаниях, которые в бурых углях могут достигать до 600 г/т и более, а в каменных очень редко превышают 200 г/т. Вполне очевидно, что разница кларков стронция обусловлена, как и для Ca, выносом Sr за счет разрушения формы $Sr_{орг}$. При этом вынос может быть неполным за счет частичной трансформации органического стронция в минеральную форму, например в карбонаты или сульфаты.

Сравнение близких по зольности углей США [633], отличающихся разной степенью метаморфизма (данные из [772]), показало, что по мере нарастания углефикации в ряду «лигниты – суббитуминозные – битуминозные – антрациты» заметно уменьшается содержание Sr, г/т: 300 → 100 → 100 → 100.

В последние годы метаморфическая трансформация карбоксилатных форм Sr (в бурых углях) в соответствующие карбонаты (в каменных углях) была подтверждена методом локального микроанализа с применением новейшей методики NAFS (тонкоструктурной рентгеновской абсорбционной спектроскопии) [563 (цит. по: [606])].

В плотностных фракциях двух астурийских каменных углей (СВ Испания), отличающихся только степенью метаморфизма, Sr распределен следующим образом (табл. 10):

Таблица 10

Распределение Sr в золах (815 °С) плотностных фракций двух испанских каменных углей разных марок

(составлено по данным С. Пусц и др., 1997 г. [710, р. 373–374])

| Показатель | Pumarubile, C ^d легкой фракции = 73.2 % | | | Sovilla, C ^d легкой фракции = 87.4 % | | |
|------------|--|-----------|--------|---|-----------|--------|
| | < 1.50 | 1.50–1.80 | > 1.80 | < 1.50 | 1.50–1.80 | > 1.80 |
| Sr, г/т | 520 | 294 | 250 | 1167 | 236 | 166 |

²² Данные сняты нами с графика [399, р. 329].

Таблица 11

Распределение Sr и некоторых других показателей в горячем контакте уголь/дайка*
(составлено по данным Ф. Гударзи и А. Камерона, 1990 г. [519])

| Материал | Расстояние от контакта, см | A ^d , % | C ^{daf} , % | S, % | Ca, % | Sr, г/т |
|-------------------------|----------------------------|--------------------|----------------------|---------------|------------------|---------|
| Кокс | 0 | 19.7 | 92.9 | 1.9 | 4.08 | 275 |
| Сильно измененный уголь | 5 | 14.7 | 94.2 | 1.2 | 3.46 | 62 |
| Слабо измененный уголь | 5–65 | 24.5 (20.8–28.1) | 89.2 (86.0–90.9) | 2.4 (1.1–4.5) | 1.32 (0.29–3.46) | 105 |
| Неизмененный уголь | 65–210 | 6.3 (5.8–7.1) | 83.9 (82.4–85.4) | 2.0 (1.2–3.7) | 0.17 (0.06–0.41) | 58 |

* Температура контактового воздействия оценивается как 700–900 °С.

Таким образом, парадоксально, но зола легкой фракции более метаморфизованного угля отчего-то сильнее концентрирует стронций, чем менее метаморфизованного. Такую картину, очевидно, невозможно истолковать в терминах Sr_{орг}; можно думать, что в процессе метаморфизма форма Sr_{орг} трансформировалась в *микроминеральную* форму Sr_{мин}, не отделимую от ОВ обычными методами. Предполагают, что конкретной минеральной формой стронция может быть карбонат – на основе сходного распределения по золам фракций минерального CO₂ [710, p. 373–374].

Контактовый метаморфизм

Известны сильные миграции Са в угольных пластах Тунгусского бассейна, прорванных многочисленными интрузиями траппов [118]. По аналогии, можно ожидать изменения формы нахождения и стронция. Такой пример мы находим на месторождении меловых суббитуминозных углей Телкв в Британской Колумбии (Канада) [519]. Здесь на контакте пласта мелового каменного угля с дайкой щелочного базальта происходит формирование кокса, а далее на расстоянии около 1 м уголь интенсивно карбонизируется и теряет летучие. Изменению подвергается и НОВ угля: в нем резко возрастают зольность и содержание Са. Многие параметры проходят через экстремум в сильно измененном угле в 5 см от контакта. Что касается Sr, то, как можно судить по данным табл. 11, происходит сильное накопление Sr в коксе. Вероятно, стронций частью отгоняется из прогретого угля и уходит в сторону контакта, накапливаясь в коксе.

Гипергенез

При глубоком гипергенном окислении угленосных толщ стронций может как выноситься так и, наоборот, извлекаться окисленным углем из поверхностных вод за счет комплексирования с новообразованными гуминовыми кислотами. Такой процесс возможен в зоне аридного климата, где жесткие поверхностные и грунтовые воды обогащены стронцием. Например, речные воды штата Аризона, Техаса и Нью-Мексико содержат в среднем на два порядка больше Sr, чем воды рек гумидных зон. Поэтому кажется

Таблица 12

Содержания золь и Sr в свежих и выветрелых каменных углях из четырех пластов Британской Колумбии (данные Ф. Гударзи, 1987 г. [513, р. 23, 25])

| Угли | Шахта Фординг | | | | | | Шахта Кроунест | |
|------------|--------------------|---------|--------------------|---------|--------------------|---------|--------------------|---------|
| | Пласт 47 | | Пласт 61 | | Пласт 64 | | Пласт 10 | |
| | A ^d , % | Sr, г/т | A ^d , % | Sr, г/т | A ^d , % | Sr, г/т | A ^d , % | Sr, г/т |
| Свежие | 4.58 | 83 | 20.90 | 22 | 14.99 | 85 | 12.28 | 25 |
| Выветрелые | 18.10 | 43 | 33.82 | 38 | 16.33 | 242 | 22.80 | 40 |

весьма правдоподобным, что сильно окисленные ураноносные угли Запада США обогатились стронцием именно в гипергенезе. Например, в углях Южной Дакоты среднее содержание Sr составляет 600 г/т [702], что в пять раз выше кларка Sr для бурых углей.

На Березовском месторождении Канско-Ачинского бассейна содержания Sr явственно нарастают по мере усиления окисленности углей, сопровождаемой ростом зольности и радиоактивности:

рядовой уголь, $A^d = 7.2\%$ \Rightarrow сажистый уголь, $A^d = 19.3\%$ \Rightarrow сажистый радиоактивный, $A^d = 28.8\%$.

В этом ряду содержание Sr увеличивается вдвое [44, с. 77]. Такая картина скорее всего указывает на привнос Sr в уголь вместе с золообразующими элементами и ураном (и сорбцию их новообразованными гуминовыми кислотами). К сожалению, конкретные цифры не приведены.

В табл. 12 сравниваются содержания Sr в свежих и выветрелых каменных углях Британской Колумбии. Видно, что при выветривании нарастают зольность углей и в трех пластах из четырех изученных – содержание стронция. Характерно, что вынос стронция отмечается в самом малозольном угле пласта 47, т. е. там, где можно было бы ожидать наибольшего вклада формы Sr_{орг}.

В невыветрелых бурых углях Азейского месторождения (Иркутский бассейн) с зольностью около 20 % и выходом ГК 17 % содержится 100 г/т Sr, а в окисленных (отчего-то имеющих вдвое меньшую зольность?) содержание Sr резко снижается до 17 г/т [144]. Очевидно, это связано с выносом Sr, который намного превышал возможное вторичное обогащение путем захвата Sr новообразованными гуминовыми кислотами.

Косвенным свидетельством выноса стронция из углей при их окислении может служить присутствие его в шахтных водах. Так, в шести пробах шахтных вод Донбасса содержания Sr колеблются от 0.98 до 5.3 мг/л, причем в трех случаях они выше украинского ПДК (2 мг/л) [607].

1.5.7. ФАКТОРЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Как для типичного углефильного элемента, на распределение Sr в конкретном угле могут влиять зольность, петрографический состав и положение пробы в колонке пласта.

Зольность

Наличие позитивной корреляции в координатах «зольность – содержание Sr в угле» отнюдь не обязательно означает, что в углях доминирует терригенная виртуальная фракция. Дело в том, что в малозольных углях прирост общей зольности (до определенного предела) может вызываться и увеличением количества сорбционной золы. Поэтому чаще всего указанная корреляция имеет нелинейную форму, так что вычисление коэффициента линейной корреляции может огрублять связь и статистически значимая связь не поддается простой интерпретации.

Например, по 69 пробам, отобранным по простиранию пласта олигоценовых лигнитов (бассейн Bovey, Южная Англия) в профиле длиной ~ 200 м, Sr показал сильную позитивную корреляцию с зольностью: $r(Sr - A^d) = 0.84$ [653]. Из этого, однако, нельзя сделать уверенного заключения о преобладании в этих углях виртуальной терригенной фракции $Sr_{тер}$.

В девяти профилях по пласту Pond Creek, Восточный Кентукки, среднее содержание Sr по 59 бороздовым пробам составляет 815 г/т, а в отдельных секциях достигает 4770 г/т золы. Отмечается корреляция Sr–Ca, что трактуется как свидетельство «inorganic association» [547, р. 213], а в действительности, по-видимому, указывает на вклад виртуальной фракции $Sr_{сорб}$, которая имеет скорее всего гуматную $Sr_{орг}$, нежели минеральную форму $Sr_{мин}$ (карбонат?).

Показательно распределение Sr в карбоновых углях Сев. Уэльса [675] (в скобках – зольность, %): «уголь (8.2) → зольный уголь (17) → высокозольный уголь в кровле пласта (50) → углистый аргиллит в почве пласта (79)». В этом ряду содержания Sr в угле (г/т) в общем растут, проходя через минимум (27 → 25 → 20 → 100), а в золе в общем убывают, также проходя через минимум (350 → 145 → 40 → 130). Если учесть, что в подугольных алевроитовых глинах содержится всего 35 г/т Sr, то примерное соотношение виртуальных фракций $Sr_{сорб}:Sr_{тер}$ составляет здесь около 10:1. Однако низкое содержание Sr в высокозольном угле показывает, что это соотношение не остается постоянным; в таком угле, по-видимому, резко понижен вклад фракции $Sr_{тер}$.

Мы располагаем многочисленными материалами о связи содержания Sr в углях с их зольностью, включающими угли России [309], Украины [259], Таджикистана [46], Англии [653, 676], Польши [424], Болгарии [127, с. 84; 128, с. 166, 168; 133, с. 39; 461; 787, р. 107], Турции [589], Австралии [715], США [535, 536, 550, р. 220–221; 657, р. 213; 633, р. 29] и Канады [356, р. 30]. Эти данные характеризуют либо угли с разной зольностью, либо плотностные фракции одного и того же угля, в которых зольность нарастает от легких фракций к тяжелым.

Например, в болгарских углях содержания Sr по мере роста зольности увеличиваются, а в золе углей, как правило, убывают. Это указывает на присутствие двух виртуальных фракций стронция – $Sr_{сорб}$ (зола-концентратор) и $Sr_{тер}$ (зола-носитель). Однако соотношение этих фракций, т. е. степень углефилности Sr, для разных месторождений различны. Наиболее углефилен Sr в бурых углях Марицы, а наименее – в месторождении Созопол и каменных углях месторождения Белоградчик [461]. В бурых углях болгарского нижнеплиоценого месторождения Елхово (Болгария), по данным анализов 72 керновых проб из трех пластов, средние содержания Sr околосларковые. В ряду «уголь ($A^d = 23.3\%$) ⇒ углистые породы ($A^d = 52.1$) ⇒ безугольные породы ($A^d = 86.0$)» содержания Sr в угле нарастают, а в золе – убывают [461], г/т:

В угле 131 \Rightarrow 159 \Rightarrow 275

В золе 650 \Rightarrow 317 \Rightarrow 318

Такое распределение указывает на существенный вклад сорбционной фракции $Sr_{\text{сорб}}$. По такому же типу в этих углях распределены Ti, Ce, Sm, Eu, Sc, Cr, As и Th.

Если расположить суббитуминозные олигоценовые угли Перникского месторождения в Болгарии и продукты их обогащения по возрастанию зольности [787, р. 107], то получим ряд (A^d , %, средние по четырем пробам каждого продукта): 18.9 (концентрат, топливо для ТЭС «Республика») \rightarrow 54.9 (шлам) \rightarrow 57.8 (исходный уголь) \rightarrow 59.9 (мелочь, < 30 мм) \rightarrow 72.4 (хвосты).

В этом ряду Sr распределен следующим образом, г/т:

В угле 54 \rightarrow 89 \rightarrow 107 \rightarrow 94 \rightarrow 165

В золе 286 \rightarrow 162 \rightarrow 185 \rightarrow 157 \rightarrow 228

Такое распределение показывает соизмеримость в этих углях терригенной фракции $Sr_{\text{тер}}$ и аутигенных фракций $Sr_{\text{сорб+био}}$.

При среднем содержании Sr в турецких нижнеэоценовых углях бассейна Соргун 77 г/т ($A^d \sim 18$ %), его содержания также проходят через минимум в углях средней зольности (г/т): 59 ($A^d = 5.2$ %) \Rightarrow 51 ($A^d \sim 10.5$) \Rightarrow 103 ($A^d \sim 30$) [589]. В пересчете на золу содержание стронция в малозольных углях составит ~ 1200 г/т. Очевидно, такая картина связана с меняющимися вкладами $Sr_{\text{сорб}}$ и $Sr_{\text{тер}}$.

В ультрамалозольных карбоновых углях пласта Blue Gem, штат Кентукки, мощностью 0.72 м, по данным секционного опробования 23 профилей [550, р. 220, 221], фоновые содержания Sr составляют 3000–8000 г/т золы, но в шести секциях из 96 превышают 1 % золы. Максимальное содержание 14 310 г/т золы зафиксировано в интервале 6–23 см от кровли пласта в угле с зольностью 0.68 %. Ничего особо примечательного в составе золы этого угля не видно. На основе факторного анализа предполагается карбонатная форма стронция. На графике в координатах «зольность – Sr в угле» (рис. 9, внизу) отчетливо видны две совокупности.

Первая характеризует угли с зольностью ~ 1 % и отличается низкими содержаниями Sr на уровне 10 ± 5 г/т. Вторая охватывает угли с зольностью в диапазоне от 0.6 до ~ 10 %, с содержанием Sr от 20–30 до 200–300 г/т угля. Можно думать, что в первой совокупности мы имеем в основном $Sr_{\text{био}}$, почти без добавок $Sr_{\text{сорб}}$. Напротив, во второй совокупности, по-видимому, доминирует виртуальная фракция $Sr_{\text{сорб}}$, ибо здесь виден характерный сорбционный максимум, приходящийся на угли с зольностью 3–4 %. На графике в координатах «зольность – Sr в золе» (рис. 9, вверху), $Sr_{\text{сорб}}$ дает отчетливую обратную зависимость, тогда как $Sr_{\text{био}}$ связи с зольностью не показывает, поскольку все такие образцы характеризуются близкой (ультранизкой) зольностью, в составе которой, очевидно, доминирует первичная растительная зола $A_{\text{био}}$.

Интересно распределение Sr в углях с его низкими содержаниями, примером которых являются визейские угли Южного Тимана. Здесь в ряду «угли \rightarrow углистые аргиллиты \rightarrow слабоуглистые аргиллиты» содержания Sr увеличиваются: 22 \rightarrow 49 \rightarrow 65 г/т. В золе также происходит рост, но более сложный: 59 \rightarrow 82 \rightarrow 82 г/т. Ясно, что для этих углей Sr является существенно терригенным элементом, что необычно для слабо метаморфизованных углей. Причина этого состоит в особенностях их генезиса. Визейские тор-

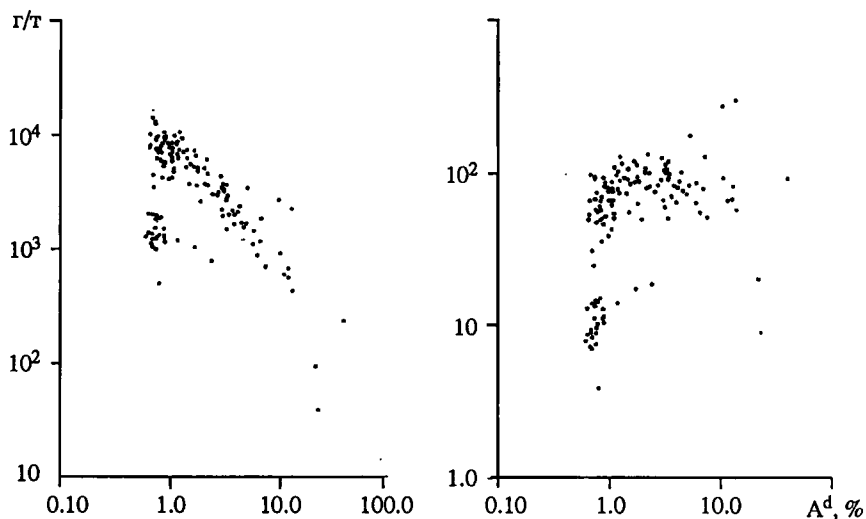


Рис. 9. Зависимость содержаний Sr от зольности (слева – Sr в золе, справа – Sr в угле) в угольном пласте Blue Gem, штат Кентукки (взято у Дж. Хауэра и др., 1991 г. [550, р. 226])

фьяники питались терригенным материалом аллитного типа, из которого такие подвижные элементы, как Sr и Mn были уже вынесены при корообразовательном процессе [309, с. 201]. Поэтому терригенная зола была уже очень обеднена стронцием.

В миоценовых бурых углях Беганьского месторождения (Западная Украина) Sr накапливается в золе самой легкой фракции ($< 1.4 \text{ г/см}^3$) – 640 г/т, а в золах остальных фракций присутствует в концентрациях 300–380 г/т. В плиоценовых углях стронция меньше: в золе легкой фракции не больше 360 г/т, а в остальных 290–330. Носителем Sr в первых углях является фракция $1.6\text{--}1.8 \text{ г/см}^3$ (около 44 % всего Sr), а во вторых Sr довольно равномерно распределен между первыми тремя фракциями ($< 1.8 \text{ г/см}^3$), на которые приходится около 75 % всего его количества [259]. Судя по этим данным, в миоценовых углях сорбционная зола заметно богаче Sr, чем в плиоценовых, причем в последних виртуальные фракции $Sr_{\text{сорб}}$ и $Sr_{\text{тер}}$ примерно сопоставимы.

В трех образцах энергетических углей Австралии и США²³ было изучено распределение Sr по шести плотностным фракциям, г/см^3 : < 1.3 , $1.3\text{--}1.4$, $1.4\text{--}2.0$, $2.0\text{--}2.4$, $2.4\text{--}2.8$, > 2.8 (рис. 10). Как видно, в двух пластах по мере роста зольности фракций наблюдается картина, типовая для углефильных элементов: рост содержаний Sr в угле и убывание – в золе. Однако в богатом карбонатами пласте Увее зависимости более сложные.

Петрографический состав

В нижнеюрских углях Северного Кавказа отношение концентраций $Sr_{\text{био+сорб}}$ (зола фракции $< 1.3 \text{ г/см}^3$) к $Sr_{\text{тер}}$ (зола фракции $> 1.6 \text{ г/см}^3$) зависит от петрографического состава углей. В нижних более зольных угольных

²³ Подробнее об этих фракциях см. разд. 1.1. «Литий», с.17–18.

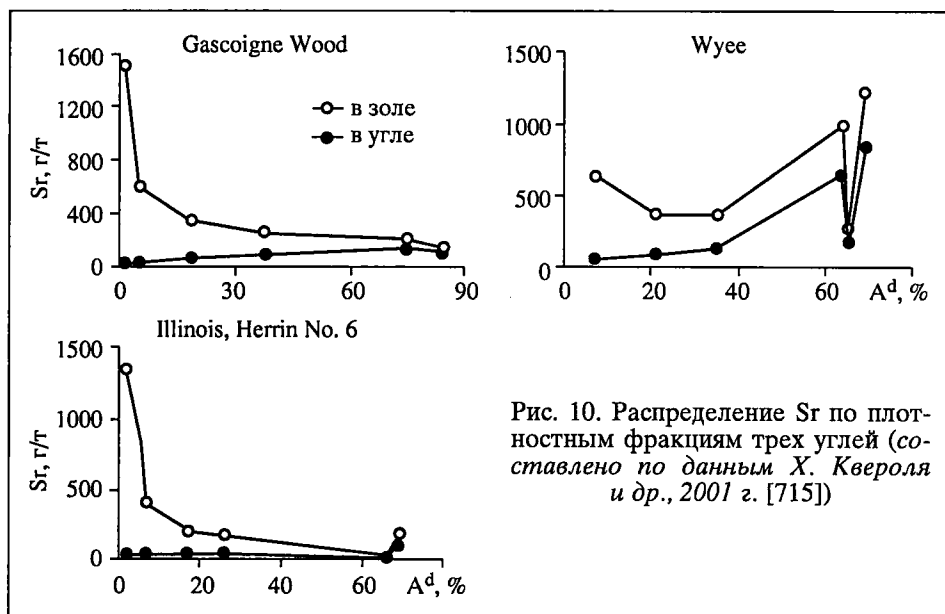


Рис. 10. Распределение Sr по плотностным фракциям трех углей (составлено по данным Х. Квероля и др., 2001 г. [715])

пластах с преобладанием фюзинит-гелинит-телинитовых углей с терригенной золой, в основном представленной кварцем, отношение $Sr_{\text{био+сорб}}/Sr_{\text{тер}}$ составляет 3.6:1; в верхних малозольных пластах с преобладанием гелинит-посттелинитовых углей-паренхитолитов и существенно глинистой терригенной золой это соотношение резко сдвинуто в пользу аутигенных фракций – 25:1. Такая картина, по мнению Л.Я. Кизильштейна, свидетельствует об ослаблении со временем проточности палеоторфяника и о соответствующем возрастании доли Sr, переносимого в растворе по сравнению с долей, переносимой во взвеси.

По данным индийских геологов [495, р. 272], изучавших отдельные литотипы из пяти пермских и одного третичного угля, содержания в них Sr колеблются в диапазоне от 12 до 196 г/т с тенденцией к накоплению в зольных дюренах, но при соизмеримых концентрациях в витринах, кларенах, дюренах и фюзенах. Это указывает на примерный паритет концентраций стронция в виртуальных формах $Sr_{\text{сорб}}$ и $Sr_{\text{тер}}$.

О вероятном распределении Sr между петрографическими микрокомпонентами бурых углей можно приблизительно судить по результатам фазовых анализов существенно витринитовых углей, выполненных таджикскими геохимиками [1]. В валовой сборной пробе с зольностью 22.6 %, составленной из трех среднеюрских бурых углей Шурабского месторождения Таджикистана (пласты K_2 , K_3 , N_1) Sr распределен следующим образом, г/т: исходный уголь 525 \Rightarrow гуминовые кислоты 60 \Rightarrow фульвокислоты 62 \Rightarrow битумы 0 – меньше предела обнаружения. Богаче стронцием палеогеновый сернистый бурый уголь из пласта 1 Александрийского месторождения Днепровского бассейна (Украина) с зольностью 11.0 % и с вдвое более высоким содержанием CaO в золе (25.4 %), г/т: исходный уголь 1260 \Rightarrow гуминовые кислоты 62 \Rightarrow фульвокислоты 171 \Rightarrow битумы 30!

Очевидно, что в обоих углях доминирует минеральный стронций (карбонат?), но неожиданным оказывается факт присутствия Sr в угольных битумах александрийского угля, позволяющий предполагать, что одним из носителей Sr (по крайней мере в бурых углях) иногда могут оказаться и компоненты группы лейптинита. Вероятно, здесь мы «в чистом виде» имеем дело с виртуальной фракцией первично-растительного стронция – Sr_{био}.

С помощью техники ионного зонда в препаратах пенсильванского пласта Вайнесбург (с валовым содержанием Sr ~ 0.0п %) присутствие Sr было обнаружено в мацералах – витрините и смоляных тельцах, при отсутствии Sr в микроспоре. Последняя отличается и самым низким содержанием Ca [471].

Положение угля в колонке пласта

Как и для большинства типичных углефильных элементов (и прежде всего – для германия), для стронция отмечалось накопление в «контактных зонах» угольного пласта, т. е. вблизи почвы, кровли и внутрипластовых прослоев-партингов [309, 314; 324, с. 208–240; 825]. Вместе с тем, еще в 1960-е гг. нами было подчеркнуто, что для стронция (как и для некоторых других элементов-примесей) отмечаются факты противоположного распределения – с обеднением контактных зон, в частности, прикровлевых [324, с. 221–225]. Такое распределение толковалось как свидетельство выноса стронция отжимающимися из захороненного угольного пласта кислыми водами во вмещающие породы, где он, подобно фосфору, мог задерживаться на щелочном геохимическом барьере. Имеющиеся примеры иллюстрируют оба типа распределения Sr в колонке угольного пласта.

Так, на нижнемеловом Кангаласском месторождении Ленского бассейна буроугольный пласт «Верхний» имеет изменчивую мощность за счет размыва его верхней части, перекрытой рыхлыми песчаниками, и содержит два алевролитовых партинга у почвы пласта. Опробование угольных пачек пласта 29 равными секциями длиной 0.1 м показало содержания Sr от 1000 до 5100 г/т золы, в среднем – 2900 г/т. Максимальное содержание установлено в угле прикровлевой секции ($A^d = 9.6\%$) [264].

В палеогеновом буроугольном пласте Svea Seam (Шпицберген) стронций также накапливается в прикровлевой пачке: 32 г/т угля (40–45 см от кровли) → 56 г/т угля (0–10 см от кровли) [385].

В пяти вертикальных профилях по карбоновому пласту Fire Clay (Восточный Кентукки), разделенному прослоем тонштейна-флинтклея на две пачки, отличающиеся по сернистости и зольности, содержание Sr в золе секционных проб составляет 442–3400 г/т. Аномальные значения зафиксированы в трех прикровлевых секциях одного из профилей: 4700–5600 г/т [552].

Ценный материал получен при мелко-секционном опробовании карбонового пласта Rewee в Восточном Теннесси. По пласту мощностью 100 см было взято 47 секционных проб длиной около 2 см. Такое опробование показало, что в верхних пятнадцати пробах (~ 30 см) и в нижних трех пробах (~ 10 см) содержание Sr намного выше, чем в средней части пласта [530, р. 182]. Вычисленные нами медианные содержания стронция составляют, г/т угля:

| | |
|-------------------------------------|-------|
| У верхнего контакта (~ 30 см) | ~ 300 |
| В центре пласта (~ 60 см)..... | ~ 55 |
| У нижнего контакта (~ 10 см)..... | ~ 130 |

Однако при этом в крайних, непосредственно прилегающих к кровле и почве, секциях содержание Sr примерно вдвое ниже по сравнению со средним в данной контактной зоне: в верхней секции – 147 г/т, а в нижней 68. Таким образом, Sr сначала был «перекачан» в контактные зоны, а затем покидал пределы угольного пласта. **Очевидно, этот процесс остановился на начальной стадии – и поэтому мы еще видим обогащение контактных зон, из которых не успел уйти стронций.** Такая корреляция позволяет нам предположить, что Sr здесь присутствует в форме фосфата – либо кальциевого, либо собственного. Это тем более вероятно, что и Р, и Sr должны в диагенезе торфяного (буроугольного) пласта вести себя сходным образом, имея тенденцию к выносу во вмещающие породы [309].

Еще более показательна картина распределения Sr в пласте Grassy Spring мощностью 72 см, где вследствие других фациальных условий углеобразования (влияние морских вод) содержания Sr и Р выше. Здесь на высоте около 6 см от почвы залегает сланцевый углистый партинг мощностью около 12 см. Контактная зона над партингом мощностью ~ 18 см показывает сильное накопление стронция [530, р. 188], что хорошо видно по вычисленным нами медианным содержаниям, г/т:

| | |
|--|------|
| Пачка угля от кровли до контактной зоны над партингом (~ 36 см) .. | 33 |
| Контактная зона над партингом (~ 18 см) | 1140 |
| Партинг (~ 12 см) | 640 |
| Пачка угля между партингом и почвой (~ 6 см) | 455 |

При этом, как и в пласте Rewee, слой угля, непосредственно налегающий на партинг, уже сильно обеднен стронцием по сравнению со средним в надпартинговой пачке – всего 122 г/т против 1140! Точно также слой, непосредственно лежащий на почве, содержит только 200 г/т Sr, тогда как вышележащий (под партингом) – 710. В данном случае, вполне ощутимое накопление стронция в партинге показывает, что процесс «перекачки» стронция из угля в партинг зашел достаточно далеко – во всяком случае, дальше, чем в пласте Rewee.

Малозольный и низкосернистый пласт Blue Gem в ЮВ Кентукки мощностью 70 см был опробован пятью секциями. Приведенные Дж. Хауэром и др. [555] анализы показывают, что золы более зольных углей гораздо беднее стронцием, чем малозольных углей центральных секций. В угле же зависимости от зольности не видно. Против ожиданий, не видно и ясной связи содержаний стронция в золе с содержаниями СаО (табл. 13). При центрифугировании тонко измельченного угля (до крупности –325 меш, т. е. мельче 0.04 мм), в золах фракций с плотностью 1.28–1.29 г/мл и с зольностью 0.20–0.80 % содержание Sr достигает 3.34 % (средняя секция 5445) и 3.34 г/т (припочвенная секция). Выход этой резко обогащенной стронцием фракции весьма значителен – около 25 %. Очевидно, что столь мощные концентрации стронция в золе могут быть достигнуты только за счет фракции $Sr_{\text{сorb}}$, которая может иметь форму $Sr_{\text{орг}}$ или может быть $Sr_{\text{карб}}$. Вместе с тем распределение в табл. 13 вполне может указывать на частичный вынос стронция из пласта в породы кровли.

Таблица 13

Содержание Sr и некоторые другие данные по секциям пласта Blue Gem в ЮВ Кентукки

(составлено по данным Дж. Хауэра и др., 1994 г. [555])

| Секция | A ^d , % | Sr, г/т золы | Sr, г/т угля* | CaO, % в золе |
|-------------------------|--------------------|--------------|---------------|---------------|
| У кровли, 5443 | 9.15 | 630 | 58 | 0.93 |
| 5444 | 10.3 | 640 | 66 | 10.79 |
| 5445 (11.6 см) | 0.40 | 13 800 | 55 | 14.11 |
| 5446 | 0.69 | 14 000 | 97 | 11.97 |
| У почвы, 5447 (10.0 см) | 1.47 | 8130 | 120 | 8.79 |

* Наш пересчет.

В золе карбонового пласта каменного угля Danville Coal Member (Индиана)²⁴ накопление Sr зафиксировано в припочвенной пачке (45 см, A^d = 8.28 %) – 399 г/т. Характерно, что в золе выделенной из этого угля легкой фракции (d ~ 1.55 г/см³) стронция меньше – 384 г/т [652]. Вверх по колонке пласта содержание стронция в золе неуклонно снижается, достигая минимума (150 г/т) в прикровлевой пачке. Нельзя исключить, что в припочвенном угле проявлен вклад биогенной фракции стронция (Sr_{био}), т. е. накопление Sr при почвенном питании растений-торфообразователей. При дальнейшем наращивании торфяного пласта минеральное питание становилось все слабее, что, вероятно, и обусловило наблюдаемое распределение стронция. Возможна и «диагенетическая» трактовка этой картины – сильный вынос стронция из пласта в направлении кровли.

1.5.8. ВОПРОСЫ ГЕНЕЗИСА

Приведенные материалы позволяют считать, что обогащение углей стронцием чаще всего было сингенетическим, причем стронций накапливался за счет сорбции органическим веществом торфа или бурого угля. В эпигенетических термальных процессах угли могут подвергнуться стронциевой минерализации (карбонаты и сульфаты), а при гипергенном окислении Sr может как выноситься из угля, так и дополнительно сорбироваться на новообразованных гуминовых кислотах из холодных поверхностных или грунтовых вод.

Сингенетические процессы

В сингенезе содержания стронция в углеобразующих торфяниках могут зависеть от состава пород в источниках сноса (фактор петрофонда), от заноса в торфяники полевошпатовой пирокластики (фактор синхронного вулканизма) и от фаций торфонакопления.

Фактор петрофонда

Среди изверженных пород, вследствие изоморфного замещения Ca ← Sr, повышенным кларком Sr отличаются мало распространенные щелочные породы, из широко распространенных – основные и средние с обилием

²⁴ Подробнее об этом пласте см. разд. 1.1. «Литий», с. 19.

Са-плагиоклазов, а среди осадочных – в первую очередь известняки, плагиоклазовые аркозы, а также эвапоритовые сульфатно-карбонатные толщи [332]. Влияние аркозов видно на примере разновозрастных бурых углей Ленского и каменных – Южно-Якутского бассейнов, а влияние известняков – в бурых углях Киргизии. В последних средние содержания Sr в золах резко отличаются: 130 г/т для углей в окружении гранитоидов против 520 г/т для углей в окружении известняков [268].

Особо благоприятные условия для концентрации Sr в углях возникали при континентальном угленакоплении, перемежаемом отложением карбонатов; такие разрезы известны в Китае, Швейцарии и Венгрии. В венгерском бассейне Мечек над юрской угленосной толщей лежит сложно построенная толща среднего миоцена, представленная чередованием мергелей, песчанистых мергелей, известняков, песчаников, риолитовых туфов, бентонитовых глин и линз лигнитовых углей. Карбонатные породы содержат арагонит и вследствие этого очень богаты стронцием (в среднем 0.75 % Sr) [527]. В данном случае можно предполагать, что мощное обогащение стронцием лигнитов Мечека (до 1.3 % в золе!) происходило при торфонакоплении вследствие растворения стронциеносных карбонатов в торфяных водах. Возможен и более поздний процесс: известно, что в диагенезе карбонатных осадков арагонит и магнезиальный кальцит трансформируются в нормальный кальцит, сбрасывая почти весь свой Sr в поровые воды [332]. Такой процесс происходил и в этой толще, поэтому вполне допустимо, что накопление части Sr в лигнитах было диагенетическим²⁵.

Синхронный вулканизм?

По-видимому, источником Sr в угле может быть и плагиоклазовая пирокластика. Так, два основных рабочих пласта карбоновых каменных углей Восточного Кентукки – Fire Clay (с маркирующим прослоем тонштейна-флинткля) и Pond Creek – близки по средней зольности (11.12 и 10.02 % соответственно), но первый существенно более сернистый, в основном за счет нижней пачки под тонштейном: $S_{\text{общ}}$ 0.99 против 0.78 %. Судя по табличным данным, приведенным в статье Дж. Хауэра и др. [551, р. 285], аномалии Sr (1000 г/т золы) в первом пласте встречены в 50 % проб (1020–1977 г/т), а во втором – в 33 % (1020–2496 г/т). Такая картина тем более парадоксальна, что только в пласте Pond Creek 20 % всех проб содержат в золе повышенную концентрацию CaO (4.50–7.37 %). Поэтому обогащение пласта Fire Clay стронцием естественно приписать примеси кислой пирокластики, «вещественным доказательством» чего является присутствие в нем прослоя флинткля.

Такое же предположение мы можем сделать и в отношении генезиса аномалий Sr (до 3400 г/т золы) в карбоновом угле пласта Dean, ЮВ Кентукки, поскольку данный пласт коррелируется с пластом Fire Clay [552].

В Канаде отмечали связь аномальных содержаний Sr с присутствием в верхнемеловых углях (и в угленосной толще) прослоев бентонитов, пепловых туфов и туфитов [521].

²⁵ В связи с этим заметим, что высказанная А. Гроссом [527] идея о привносе Sr в эти угли из расположенного южнее гранитного массива с редкими эпитермальными жилами со Sr-минерализацией, кажется нам сомнительной. Стронциеносные карбонатные породы представляют собой гораздо более мощный ресурс Sr, чем любые гранитоиды.

Фациальный фактор

Пример палеогеновых бурых углей Новой Зеландии [593] показывает, что фактором стронциеносности углей могли быть морские трансгрессии. Такое предположение в отношении новозеландских углей выдвинул еще Т. Рафтер [717].

Исследование 100 проб миоценовых бурых углей Восточной Германии показало, что пласт Лаузиц-4 отличается повышенным содержанием в золе бора (350 г/т) и стронция ($> 10\,000$ г/т), тогда как пласт Лаузиц Унтерфлэц намного беднее; здесь по трем месторождениям содержания бора составляют 28–160 г/т золы, а стронция – 13–780 г/т золы. Такое различие связывают с присутствием морских слоев в кровле пласта Лаузиц-4 [642].

В высокосернистых канадских среднекарбонových угольных пластах месторождения Kimberly (бассейн Камберленд в районе залива Chignecto), которые разрабатывались еще в начале 17-го века, содержания Sr в общем невысокие, только в одном пласте достигают 1090 г/т золы. Такое содержание зафиксировано в пласте 19 (шахтерское название – Slam coal, поскольку в угле много карбонатных раковин). Зола этого угля (зольность лабораторной пробы – 34.26 %) отличается мощным накоплением CaO и P_2O_5 , что позволяет нам предполагать вхождение Sr либо в фосфат, либо в карбонат. Указанный пласт выше по разрезу постепенно переходит в углистый детритовый известняк, что рассматривается как прямое свидетельство трансгрессии моря на прибрежный карбонový торфяник [548].

С помощью полуколичественной модификации локального микроанализа PIXE, в витринитах из западно-пенсильванского пласта Lower Kittanning были определены средние содержания Sr на нескольких площадях, где пласт перекрыт сланцами разной фациальной принадлежности [542, p. 252], г/т:

42–162 (пресноводные) \rightarrow 75–77 (лагунные) \rightarrow 51–226 (морские).

Хотя отчетливой зависимости содержаний Sr в витринитах от фациальной обстановки угленакпления не видно, все же максимальные содержания Sr отмечены в «морских» витринитах.

Следует заметить, что действительную роль фациального фактора для палеозойских паралических каменных углей оценить сложнее, чем для бурых. Дело в том, что большинство паралических углей – это каменные угли палеозоя, утратившие при метаморфизме значительную часть своего стронция. Тем не менее может оказаться, что резкие колебания содержаний Sr по свитам Карагандинского или Донецкого бассейнов коррелируются с вкладом «морских» слоев в угленосных пакетах. Проверка этой идеи представляла бы несомненный интерес, в том числе и прикладной – для целей геохимической корреляции угольных пластов.

Эпигенетические процессы

В эпигенезе возможно проявление как термального, так и низкотемпературного (инфильтрационного) обогащения углей стронцием из подземных вод.

Гидротермальная минерализация

В процессе тектонической инверсии угленосных бассейнов угольные пласты могут подвергнуться воздействию горячих пластовых рассолов,

что приведет к эпигенетическому обогащению углей стронцием в минеральной форме карбонатов или сульфатов. Яркой иллюстрацией такого процесса может служить давно известная минерализация барита и целестина в углях ЮВ Англии, источником которых являются рассолы, проникшие в угленосную толщу из вышележащих пермских эвапоритов [440].

По данным опробования двенадцати угольных месторождений Японии (271 секционная проба по 83 вертикальным профилям) средние содержания Sr лежат в широком интервале 51–360 г/т, с нечеткой модой в интервале 80–160. При этом, вопреки общей закономерности, японские каменные угли в среднем заметно богаче Sr, чем бурые (268 против 117 г/т). На этом фоне выделяются эоценовые угли месторождения Мино на о-ве Кюсю, где среднее содержание Sr составляет 822 г/т [570]. Поскольку для этих углей характерны также экстремальные накопления Ba (900 г/т) и Li (206 г/т), можно думать, что они подверглись воздействию горячих пластовых рассолов.

В семи пластах и пропластках брекчированных и минерализованных каменных углей в пределах субширотной зоны смятия Roogh Creek в среднекарбоновой угленосной толще на СЗ штата Кентукки (графство Union) по данным 16 анализов содержание Sr составило 140–747 г/т золы (15 проб), но в одной пробе оказалось аномальным – 1956 г/т. Очевидно, что аномалия связана с гидротермальной карбонатной минерализацией (кальцит, анкерит, Mn-кальцит), относящейся к типу Долины Миссисипи [555].

Инфильтрационная минерализация

Обсуждая изменение форм нахождения стронция, мы уже отмечали, что при выведении угленосной толщи в зону гипергенеза будет происходить окисление угля с появлением в нем вторичных гуминовых кислот, способных поглощать стронций из воды. Как отмечено выше (см. с. 52–53), такой процесс особенно вероятен в зоне аридного климата, где жесткие поверхностные и грунтовые воды обогащены стронцием.

В трех рабочих пластах карбоновых каменных углей Иллинойского бассейна (Herrin No. 6, Springfield No. 5 и Colchester No. 2) развита эпигенетическая полихронная кальцитовая минерализация. Кальцит содержит от следов до 461 г/т Sr, в среднем около 200 г/т. В кальците с типичным средним содержанием стронция отношение Sr/Ca вчетверо ниже, чем в морской воде и примерно в 12 раз ниже, чем в современных пластовых рассолах Иллинойского бассейна, что указывает на формирование минерала из метеорных вод (в период инверсии бассейна) [605].

Сильное накопление Sr в одной из секций по верхнепермскому пласту № 4 из шахты Lilan в Китае коррелируется с аномальным содержанием в золе кальция – 19.2 % CaO, что обусловлено обилием здесь эпигенетических кальцитовых прожилков. Источником Ca считают перекрывающие уголь карбонатные породы [832].

В 35 образцах пермских каменных углей Нового Южного Уэльса (бассейн Gunnedah, Австралия) средние содержания Sr составляют 92 г/т при колебаниях в пределах 9–736. Позитивная корреляция Sr с Ca указывает на вхождение стронция в инфильтрационный доломит, развитый в основном в верхах и низах угленосной толщи [802].

1.5.9. ПОВЕДЕНИЕ Sr ПРИ СЖИГАНИИ УГЛЕЙ

Согласно усредненным оценкам М.Я. Шпирта и др. [302, с. 200] для ТЭС России, стронций не накапливается в зольных уносах; усредненные коэффициенты обогащения стронцием зольного уноса (в сравнении с исходным углем) составляют 0.8–1.0. Экспериментальные данные и термодинамические расчеты показывают, что при относительно низкотемпературном сжигании углей (1000–1200 °C) Sr конденсируется в зольном уносе в виде оксида SrO и силиката SrSiO_3 , а при высокотемпературном (1200–1600 °C) – только в виде последнего [302, с. 172]. Считают, что стронций слабо фракционируется при сжигании. Так, для российских ТЭЦ при 99 % улавливании уноса концентрация Sr в эмитированной тонкой фракции в среднем всего в ~ 1.4 раза выше, чем в золе исходного угля [301, с. 37].

К еще более оптимистическим выводам пришли иркутские исследователи, выполнившие термодинамический анализ сжигания черемховских углей в режимах с разными значениями коэффициента избытка дутьевого воздуха α (от 0.9 до 1.4) при температурах от 400 до 1500 °C. По их расчетам, при сжигании стронций не образует газовых фаз. Независимо от величины α , доминирующей фазой должен быть силикат SrSiO_3 , и лишь при α 1.4 появляется и сульфат SrSO_4 . Исследователи заключили: *«Есть все основания утверждать, что Sr при горении твердого топлива будет прочно связан с зольным веществом и шлаками, и мелкодисперсная фракция летучей золы не будет обогащена этим элементом»* [21, с. 45].

Мы располагаем данными о содержаниях стронция в зольных отходах угольных ТЭС, работающих в России [26, 104], Болгарии [787, 792], Турции [382, 585, 587, 691], Германии [381], Голландии [657], Испании [636, 714], Австралии [351], США [339, 409, 496, 551, 565, 644, 652, 686, 733,] и Бразилии [703].

Есть также некоторые данные о гранулометрическом и фазовом распределении стронция в зольных уносах [409, 565, 791, 793].

Серьезное внимание обращали на выщелачивание стронция из зольных отходов, которое изучалось как путем мониторинга золоотвалов ТЭС, так и в экспериментах [29, 64, 104, 302, 636, 703].

Обогащает ли стронций зольные уносы?

Тем не менее согласно обзору Л. Эри и др. [439], обобщивших значительную литературу (до 1990 г.), содержания Sr в зольных уносах и золошлаках (bottom ash) подвержены весьма сильным вариациям в зависимости от свойств углей, pH получаемых зольных отходов и от режима сжигания, и составляют соответственно, г/т: 30–7600 и 170–6400.

Действительно, по одним данным заметного фракционирования Sr при сжигании углей не происходит (и, следовательно, нет опасности обогащения стронцием «проскока» – тонкой фракции зольного уноса, не задерживаемой в системе золоулавливания и выбрасываемой в атмосферу), но по другим – есть и фракционирование Sr и довольно заметная твердофазная эмиссия.

Например, в зольных отходах Ново-Иркутской ГРЭС, сжигающей юрские бурые угли Азейского месторождения, установлены около-кларковые содержания Sr, которые распределяются следующим образом [26], г/т:

| | |
|---|---------|
| Зольный унос на электрофильтрах (3 зоны)..... | 610–950 |
| Шлак форкамеры | 640 |
| Золоотвал | 580 |

Как видим, здесь существенного фракционирования стронция не наблюдается, хотя в низкотемпературной зоне электрофильтров стронций все же накапливается.

Эмитированные зольные уносы от сжигания миоценовых лигнитов месторождения Сома (СЗ Анатолия, Турция) несут 224–380 г/т стронция [691]. Если пересчитать на золу медианное содержание стронция в лигнитах, составляющее около 90 г/т (по семи образцам, представляющим 7 шахт), получим около 390 г/т. Таким образом, стронций и в этих уносах как будто не накапливается относительно золы исходного угля.

Для двух групп энергоблоков (В1–4 и В5–6), питаемых миоценовыми лигнитами месторождения Сома (Анатолия, Западная Турция), со средней зольностью 40 и 49 %, было получено следующее распределение Sr, г/т [382]:

Блоки В1–4: 303 (зола исходного угля) \Rightarrow 313 (унос) \Rightarrow 304 (шлак).

Блоки В5–6: 347 (зола исходного угля) \Rightarrow 330 (унос) \Rightarrow 309 (шлак).

И здесь в обоих рядах существенного перераспределения стронция не происходит.

Однако, по нашим данным (Осташенко, Юдович, 1997 г.), на воркутинской ТЭЦ-2, сжигающей каменные угли Печорского бассейна, Sr следующим образом распределен между золошлаками (25 проб) и уносами (25 проб): золошлаки – 530, уносы – 810 г/т. Таким образом, уносы весьма заметно концентрируют стронций, что может служить косвенным указанием на присутствие в сжигаемых углях формы $Sr_{орг}$.

Зольный и сернистый суббитуминозный уголь в СВ Испании содержит 164 г/т Sr [636, р. 412]. При сжигании на 1050 МВт ТЭС Sr следующим образом распределяется в зольных отходах (г/т и % от исходного содержания в угле²⁶): 660 (золошлак, 35 %) \Rightarrow 720 (уносы, 65 %) [660]. Содержания стронция в уносах ощутимо выше, чем в золошлаке, что указывает на частичное испарение стронция с последующей конденсацией в уносах.

В 1981 г. на ТЭС в ФРГ было сожжено в топках с сухим золоудалением 5 млн т низкозольных каменных и 49 млн т бурых углей, а в топках с жидким шлакоудалением (в том числе циклонных) – 28 млн т более зольных каменных углей. Эмиссия Sr (с зольным уносом, проскочившим электрофильтры) не зависела от марки угля и способа сжигания: в тончайшей фракции уноса стронция было на 30–40 % больше, чем в основной массе, задержанной на электрофильтрах [381].

В продуктах сжигания концентрата суббитуминозных олигоценовых углей Перникского месторождения Болгарии на ТЭС «Республика» стронций распределяется следующим образом, г/т: 140 (золошлак, $n = 2$) \rightarrow 157 (зольные уносы, $n = 6$) \rightarrow 129 (зола из пруда-отстойника, $n = 4$). При этом содержания стронция в крупной (> 1 мм) и мелкой (< 0.10 мм) фракциях уносов составляют 82 и 153 г/т [787, р. 113, 115]. Таким образом, стронций явно концентрируется в мелкой фракции уносов при сжигании и довольно заметно выщелачивается в отстойнике.

При пылеугольном сжигании высокозольного низкосернистого угля Запада США (A^d 23 %, S 0.46 %), содержащего 98 ± 8 г/т Sr, было получено следующее распределение нормированной относительной концентрации Sr_N по размерным фракциям эмитированного уноса, проскочившего электрофильтры (в скобках – медианный диаметр, мкм): 1.0 (18.5 мкм) \rightarrow 1.2 (6.0) \rightarrow 1.3 (3.7) \rightarrow 1.6 (2.4). Величина Sr_N вычисляется по формуле: $Sr_N = (Sr/Ce)$ во фракции уноса / (Sr/Ce) в исходном угле.

²⁶ Цифры приблизительные, так как сняты нами с графика [636, р. 412].

Нормировка элиминирует влияние такого переменного фактора, как недожог угольного ОВ в уносе; в качестве элемента-свидетеля выбран Се, который не фракционируется при сжигании [409]. Таким образом, здесь самая тонкая фракция уноса в 1.6 раза богаче стронцием по сравнению с крупной фракцией.

Число этих примеров можно значительно увеличить, но общий вывод ясен: *хотя накопление стронция в тонких фракциях уносов относительно невелико, на многих ТЭС оно все же существует, что ведет к некоторой твердофазной эмиссии стронция*. В частности, на 11 крупных ТЭС Болгарии атмосферная эмиссия стронция составляет 20–30 % [792].

1.5.10. ВОПРОСЫ ЭКОЛОГИИ

Установлено, что в организме человека стронций замещает кальций в костях, что, как известно, является причиной урсовой эндемии, и особенно опасно для детей. Между тем, зольные уносы от сжигания углей (особенно бурых) могут явиться одним из источников стронция в почвах, особенно если они специально используются в качестве удобрения для известкования почв. Например, среднее содержание Sr в зольных уносах разных ТЭС США составляет 1334 г/т, что вчетверо выше фонового содержания Sr в почвах США (300 г/т). Поэтому выпадение тонких фракций уноса на почвы обогащает последние стронцием, который затем переходит и в растения.

По мере приближения с подветренной стороны к трубам Новочеркасской ГРЭС, сжигающей антрациты Восточного Донбасса со средним содержанием Sr 473 г/т, в почвах за счет атмосферных выпадений содержание Sr возрастает в полтора раза по сравнению с фоновым: 2143 г/т (в 20 км) → 3278 (в 1 км) [104, с. 171].

Судя по данным И.Д. Давыдова (цит. по: [29, с. 28; 302]), почвы в окрестностях Назаровской ГРЭС, работающей на бурых углях Канско-Ачинского бассейна, в ореоле площадью около 200 кв. км обогащены Sr в 4–5 раз в сравнении с геохимическим фоном за пределами ореола.

Эксперименты с широко распространенным на Западе США кустарником *Encelia faringosa* Gray, выращенным на почвах с добавками от 0.25 до 8 % уноса ТЭС, работающих на бурых углях (содержащих в среднем 93–500 г/т Sr), показали по существу безбарьерное поглощение листьями стронция, вплоть до концентраций ~ 600 г/т сухой массы. Однако при этом оказалось, что изотопный состав Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) в нормальных почвах с одной стороны, и в уносах и растениях – с другой, существенно различен:

| | |
|-------------------------------------|-----------------|
| Почвы | 0.71097±0.00021 |
| Зольные уносы ²⁷ | 0.70807±0.00025 |
| <i>Encelia faringosa</i> Gray | 0.70770–0.70833 |

Это открывает возможность мониторинга процесса загрязнения почв зольными выпадениями путем изотопного анализа листьев указанного кустарника [761].

Стронций, попавший в почву, может легко выщелачиваться дождевыми водами, о чем свидетельствуют данные мониторинга золоотвалов ТЭС. Так,

²⁷ Очевидно, что обеднение уносов радиогенным изотопом ^{87}Sr связано с тем, что угли гораздо беднее ^{87}Rb , чем почвы.

в водах прудов-отстойников на 11 Болгарских ТЭС содержание Sr достигает 0.99 мг/л (ТЭС Бобов Дол), что в 20 раз превышает кларк Sr в поверхностных водах [792]. В воде пруда-отстойника Березовской ГРЭС (работающей на бурых углях Березовского месторождения Канско-Ачинского бассейна) проводился 5-летний мониторинг содержания Sr. Максимальные содержания Sr достигали 81.8 мг/л, что в 156 раз (!) превышает фоновое содержание Sr в воде протекающей поблизости р. Береш. Впрочем, концентрация Sr в воде, фильтрующейся из золошлакоотвала, не превысила 2.12 мг/л [64].

Экспериментальные данные также свидетельствуют о заметном выщелачивании стронция из зольных отходов.

При содержаниях Sr в уносах и золошлаке 1050 МВт испанской ТЭС, сжигающей зольный и сернистый суббитуминозный уголь, равном 720 и 660 г/т, концентрации Sr в водной вытяжке (Т:Ж = 1:20, 18 ч при комнатной температуре) составили 30.7 и 9.6 г/т [636, р. 411]. Таким образом, минимальная выщелачиваемость Sr из этих зольных отходов вполне ощутима и составляет 1.5–4.3 %. При выщелачивании уносов от сжигания бразильского бурого угля Candiota в проточном режиме (пропускание 1 л воды через колонку с 2 г уноса со скоростью 50 мл/час) в раствор перешло 2.2 % Sr от исходного количества [703, р. 12].

1.5.11. ВЫВОДЫ

1. Средние содержания Sr в бурых и каменных углях значимо разнятся: 120 ± 10 и 100 ± 7 г/т соответственно. Это значит, что в процессе угольного метаморфизма происходит частичный вынос Sr (вместе с Ca) из углей, что дает основание допускать, что Sr в составе «инфильтрационных» карбонатов или сульфатов частично может быть и аутигенным, а не только привнесенным.

2. Высокий зольный кларк Sr в углях (735 г/т), превосходящий кларк даже карбонатных пород, а также мощные аномалии в золах, достигающие 1.0–1.3 %, доказывают углефилльность Sr, и следовательно, присутствие в углях виртуальной фракции $Sr_{\text{сорб}}$ в форме $Sr_{\text{орг}}$. Возможность связывания Sr^{2+} гумусовым ОБ доказана экспериментально.

3. Формирование аномально-стронциеносных углей могло быть как син-, так и эпигенетическим.

Сингенетическое накопление Sr связано со стронциеносным петрофондом – например, с плагиоклазовыми аркозами (Ленский и Южно-Якутский бассейны), с полевошпатовой пирокластикой (Западные Карпаты, Турция) или с разрывом карбонатных пород (некоторые юрские угли Киргизии). Другим механизмом сингенетического (или раннеэпигенетического) накопления Sr может быть гидрогенный: при трансгрессии моря на паралические торфяники или при диффузии растворенного в поровых водах Sr в погребенные торфяные или буроугольные пласты. Последнее допускается нами для миоценовой угленосной толщи Венгрии, в которой линзы лигнитов чередуются с пластами арагонитсодержащих стронциеносных мергелей.

Позднеэпигенетическое обогащение стронцием связано с процессами катагенеза (горячие хлоридные рассолы) и гипергенеза. Первое отмечалось для каменных углей со стратиформной минерализацией типа Долины Миссисипи, а второе может происходить в аридном климате, с повышенными

содержаниями Sr в жестких грунтовых водах. В частности, этому случаю соответствуют окисленные угли Запада США, обогащенные не только ураном, но и стронцием.

4. Изучение геохимии стронция в углях имеет экологическое значение, так как при выщелачивании золоотвалов стронций может попадать в поверхностные и грунтовые воды и далее извлекаться из них сельскохозяйственными растениями, что может иметь вредные последствия.

1.6. БАРИЙ

По свидетельству Ф. Рейнолдса [724], обобщившего старую литературу, о находках барита в углях Англии Т. Ричардсон писал еще в 1863 г. В дальнейшем сообщалось о находках барита и анкерита в углях Лейчестершира [411] и в йоркширских углях [480].

В шахте Нью Брэнспис вблизи Дархэма с 1902 г. и до конца Первой мировой войны добывали барит из жилы длиной 120 футов, рассекавшей угли и вмещающие породы. Жила содержала также примесь витерита, а в ее экзоконтактах отмечались обильные импрегнации барита в песчаниках и самих углях. Добыча барита в 1914 г. составляла около 200 т в неделю [379]. Впоследствии эти баритоносные угли были предметом изучения Ф. Рейнолдса [724] и спустя почти 30 лет – Ф. Эдмундса [440].

Первое определение Ba непосредственно в углях (японских), принадлежит, по-видимому, Дж. Мингею (1907 г.) – 95 г/т Ba [663]. Основной массив геохимической информации был накоплен в годы после Второй мировой войны с началом широких спектрографических исследований углей на германий, одновременно с которым определяли много других элементов-примесей, в том числе и барий. Кроме упомянутых работ по баритовому руденению Англии, специальные работы по Ba в углях единичны [268, 449, 655, 656], и основной массив информации рассеян по другим работам.

1.6.1. ОСОБЕННОСТИ ГЕОХИМИИ БАРИЯ В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА

В зоне гипергенеза Ba менее подвижен, чем Sr, потому что к низкой растворимости сульфата и карбоната добавляется еще и сорбционный барьер: Ba легко поглощается коллоидами, в особенности гидроксидами Mn, которые могут содержать до 10 % Ba [196].

В пресных водах регионального фона гумидных таежных территорий содержание Ba 2–10 мкг/л в окислительных и 2–25 в глеевых обстановках. По данным для пресных вод 10 тропических и субтропических регионов (средняя минерализация 185 мг/л и pH = 6.4), общее среднее содержание Ba составляет 9 мкг/л при колебаниях средних от 5 (субтропические леса) до 13 (тропические леса). В болотных водах умеренно-влажного климата (средняя минерализация 89.5 мг/л и pH = 5.7) среднее содержание (кларк) бария по оценке С.Л. Шварцева составляет 17.9 мкг/л [296]. В частности, в болотных водах Западной Сибири (средняя минерализация 103 мг/л и pH = 5.3) содержится в среднем 15 мкг/л бария, при колебаниях от 9 (низинные болота) до 26 (переходные болота). По данным для Норильского района имеется некоторое различие состава болотных вод в разных вмещающих породах: менее кислые болотные воды в кар-

бонатных породах ($pH = 6.9$ против 6.0) сильнее минерализованы (128 мг/л против 99), но несколько беднее барием (2.3 мкг/л против 4.5), чем воды в некарбонатных породах. По данным 94 анализов подземных вод Кузбасса со средней минерализацией 758 мг/л и $pH = 7.53$, среднее содержание Ва составляет 0.22 мг/л [73].

Сильно накапливается Ва в пластовых рассолах – до 5.5 г/л [282]. В метансодержащих рассолах Западной Сибири содержится до 50 мг/кг Ва, в рассолах Калифорнии – до 235 [18], а в углекислотных гидротермах Японии до 62.4 [18].

Биофильность бария довольно высокая. В сухом тотальном планктоне содержится в среднем 66 г/т Ва, что дает высокий коэффициент биологического поглощения (КБП) – $3 \cdot 10^3$. В черных сланцах по двум оценкам кларк Ва составляет 590 и 630 г/т [330], а в почвах – 500 [768, р. 185]. Особенно интересны содержания Ва в возможных растениях-торфообразователях. В золах 38 печеночников и плауновых содержалось около 0.5% Ва (в отдельных образцах до 5%), в золах сосудистых растений – около 0.25 [740]. В верховых, переходных и низинных торфах содержится 76 , 117 и 207 г/т Ва соответственно [232], что дает на золу содержания $n \cdot 10^{-1} \%$. В торфах бывшего СССР содержится в среднем 70 г/т Ва [302, с. 125]. Эти данные позволяют допускать заметный вклад первично-растительного $\text{Ba}_{\text{био}}$ в торфах и углях.

В дренажной системе около мощной ТЭС Savanna River Project (Южная Каролина, США) в течение года изучалось распределение Ва на пути от золохранилища к соседнему болоту, куда по отводному каналу поступала зольная пульпа. Были получены следующие ряды концентрации Ва, г/т : вода $0.7 \rightarrow$ осадок $294 \rightarrow$ водные растения $36 \rightarrow$ беспозвоночные $50 \rightarrow$ рыбы 80 . Таким образом, биота (особенно рыбы) сильно концентрирует Ва из воды, но доминирует абиогенная компонента стока [400].

Барий в торфах

В золе торфов юга Западной Сибири в среднем по 2082 анализам содержится 463 г/т Ва [160]. В малозольных ($A^d \sim 3.3 \%$) верховых торфах месторождения Чистое (Томская область) по пяти технологическим пробам определено от 0.5 до 67.1 г/т Ва. При этом около 59% его приходится на подвижную (в основном сорбированную – извлекаемую $0.5 \text{ н. NH}_4\text{Cl}$) форму [25].

В греческом торфянике Филиппи²⁸ содержания Ва составляют 194 – 375 г/т золы [584, р. 1479]; при средней зольности 34.3% это дает в среднем Ва 279 г/т золы²⁹.

В табл. 14 сведены данные о содержаниях Ва в растительности и торфах Большого Васюганского болота – крупнейшего торфяного массива на планете. Цифры получены путем нейтронно-активационного анализа 53 проб растений и 306 проб торфов.

Как видно из табл. 14, содержания Ва в растительности различаются не сильно. Любопытно, однако, что при олиготрофном питании растения сильнее накапливают барий, что, вероятно, имеет какую-то физиологическую причину. Причина аномалии Ва в евтрофных кустарничках (103 г/т) не поясняется. Существенно, что содержания Ва в верховом торфе оказываются

²⁸ Подробнее об этом торфянике см. разд. 1.1. «Литий», с. 10.

²⁹ Наши расчеты.

Таблица 14

Средние содержания золы (числитель, %) и Ва (знаменатель, г/т) в растениях и торфах Большого Васюганского болота
(составлено по данным В.К. Бернатониса и др., 2002 г. [24, с. 209–212])

| Материал | Тип торфяников | | | Среднее* |
|-------------|----------------|------------|----------|----------|
| | Верховой | Переходный | Низинный | |
| Деревья | 2.03/84 | 2.02/25 | 2.51/34 | 2.19/48 |
| Кустарнички | 2.51/47 | 2.15/78 | 6.17/103 | 3.61/76 |
| Травы | 7.40/83 | 6.18/40 | 12.27/39 | 8.62/54 |
| Мхи | 3.17/72 | 3.45/30 | 9.78/61 | 5.44/54 |
| Торф | 2.95/27 | 6.20/48 | 8.30/66 | 5.82/47 |

* Наш расчет.

заметно пониженными против его исходных содержаний в растительности. Для других типов торфа существенных различий нет. Это значит, что в кислой среде верхового торфяника Ва сильно выносятся при торфообразовании, а в более щелочных средах – в торфах, по-видимому, в основном сохраняется первично-растительный барий. Такой вывод важен для угольной геохимии. *Можно предположить, что в малозольных углях с низкими содержаниями Ва (где можно пренебречь вкладом Ва в составе глинистого вещества) значительная доля его представлена первично биогенной фракцией растительной золы – Ва_{био}.*

В общем, уровень накопления Ва в торфах вполне сопоставим с наблюдаемыми содержаниями в углях, что показывает полную реальность сингенетичного накопления его в углях как за счет сохранения части первично-растительного, так и путем взаимодействия иона Ва²⁺ с гумусовым ОВ.

Взаимодействие Ва с гумусовым ОВ

По аналогии с Са и Sr, следует ожидать сорбции Ва торфяным ОВ, с образованием нерастворимых гуматов. Действительно, по данным экспериментов венгерских ученых [773], из разбавленного раствора в кислой среде (рН = 4–5) ион Ва²⁺ сильно поглощается торфяными ГК с фактором обогащения 10 000. Указывалось, что ион Ва²⁺ соединяется с ОВ через карбоксил [667]. Однако экспериментами с ГК доказано, что ион Ва²⁺ способен замещать и карбоксильный, и фенольный водород, тогда как ион Са²⁺ обменивается только с первым [149]. Образующиеся гуматы бария гораздо хуже извлекаются щелочью, чем гуматы кальция. Как указывает М.Я. Шпирт, при обработке некоторых углей 1–2 % раствором NaOH, из гуматных соединений извлекается практически весь Са, но лишь < 50 % Ва [302, с. 26].

В верхних 40 см евтрофного торфяника Keerhills Fen в Альберте (запад Канады) общей мощностью 2.9 м, содержание Ва существенно повышено по сравнению с подстилающей двухметровой толщей торфа: 42–130 г/т против 32–88. Одной из возможных причин обогащения считают антропогенный привнос Ва [394].

1.6.2. ОЦЕНКИ УГОЛЬНЫХ КЛАРКОВ

Вычисленные в 1985 г. кларки Ва в углях составляли 120 ± 18 и 130 ± 19 , а для зол 890 ± 220 и 930 ± 150 г/т соответственно для бурых и каменных углей [331, с. 20].

Большинство оценок средних содержаний Ва для крупных территорий находится на уровне мировых кларков. Тем не менее выборочные дисперсии средних содержаний Ва весьма значительны и охватывают три порядка! Например, бурые угли Украинских Карпат содержат всего около 30 г/т Ва [257, 258], а одновозрастные угли Словацких Карпат – около 120 [655]; в золах карбоновых каменных углей Остравско-Карвинского бассейна Чехословакии содержится около 2000 г/т Ва [596], а в одновозрастных углях Канады – не более 300 [537]. По данным 680 анализов ближе не охарактеризованных китайских углей, фоновые содержания Ва находятся в интервале от 20 до 250 г/т, при среднем арифметическом 120 [557, р. 45].

1.6.3. НОВЫЕ ОЦЕНКИ

Новый расчет кларков Ва, выполненный М.П. Кетрис в 2004 г., показал, что подключение к оценке большого количества новых анализов по ранее слабо изученным (или вовсе не изученным) углям привело к следующим результатам (рис. 11):

бурые угли (76 выборки, около 16.1 тыс. анализов): 150 ± 20 (уголь) и 900 ± 70 (зола);

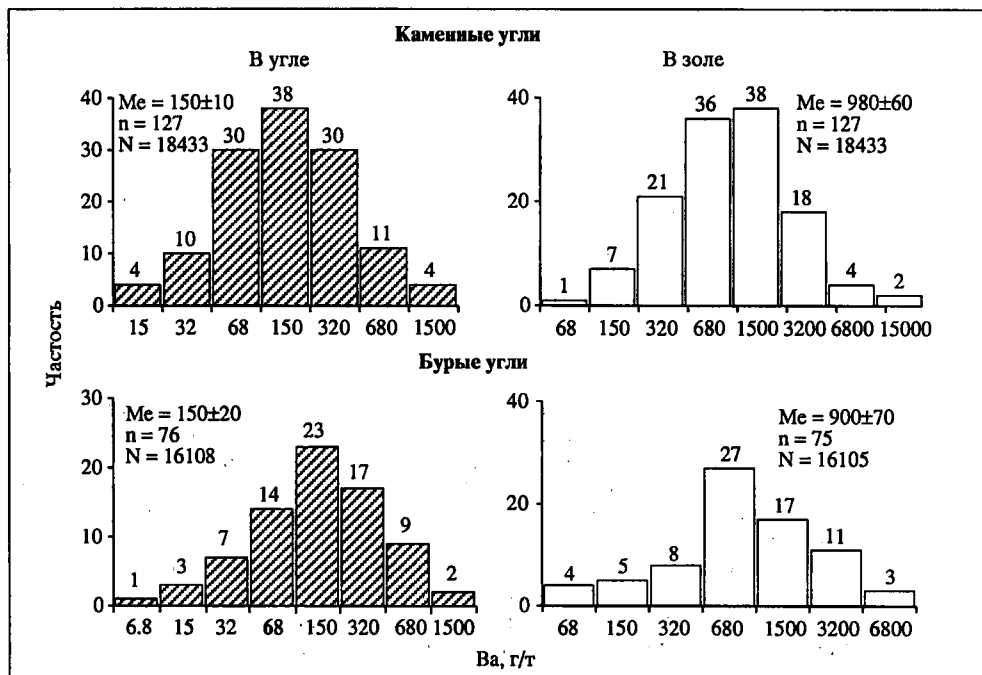


Рис. 11. Частотное распределение Ва в углях мира.
 N – число анализов, n – число выборок, Me – медианное содержание

каменные угли (127 выборок, около 18.4 тыс. анализов): 150 ± 10 (уголь) и 980 ± 60 (зола).

Таким образом, кларк Ва в бурых углях значимо вырос ($120 \pm 18 \Rightarrow 150 \pm 20$ г/т), а в каменных – также вырос, но менее значительно ($130 \pm 19 \Rightarrow 150 \pm 10$). Средний зольный кларк также несколько увеличился ($910 \Rightarrow 940$). Таким образом, в отличие от стронция, Ва не показывает значимого накопления в бурых углях.

Коэффициент углефилльности

Среднее содержание Ва в золах углей – 940 г/т. Если принять кларк Ва в осадочных породах 410 г/т, то коэффициент углефилльности получается равным $940/410 = 2.0$, т. е. на уровне мировых угольных кларков Ва является углефилльным элементом, но несколько менее углефилльным, чем стронций. Это значит, что в углях отношение Sr/Ba должно быть выше, чем в средней осадочной породе.

1.6.4. НЕКОТОРЫЕ БАРИЕНОСНЫЕ УГЛИ

Содержания бария, значительно превышающие кларковые, отмечены как в бурых, так и в каменных углях России [12, с. 132, 143; 58, с. 214–215; 59, с. 156; 265], Таджикистана [46], Норвегии [385], Германии [701, 753], Словакии [655], Болгарии [131, с. 182, 187; 134], Турции [711], Греции [484, 492, р. 145; 574], Индии [671, 747], Японии [570], Перу [390], США [547, р. 213; 720], Канады [358, 521, 720, 784, р. 258–259].

Россия: разные угли

По выборке 335 проб среднее содержание Ва в каменных углях и антрацитах Восточного Донбасса составило 365 г/т. На этом высоком фоне выделяются угли пласта k_5 в восточной части Шахтинско-Несветаевской синклинали на юге территории со средним (по 12 пробам) 794 г/т. Здесь Ф.Ф. Таранушич выделяет субширотный «стронций-золото-полиметаллический пояс», связывая вышефоновое накопление элементов-примесей с гидротермальными процессами, порожденными магматизмом [265].

В древнейших верхнедевонских длиннопламенных углях отмечено накопление Ва – 478 г/т [59, с. 156]. По данным, любезно предоставленным нам Р.Р. Хасановым³⁰, средняя зольность этих углей по трем пробам составляет 11.83 %. Пересчет на золу дает явную аномалию – около 4000 г/т.

Как отмечает А.Н. Сухоруков, в юрских углях Ивдельско-Тагильской зоны отмечены повышенные концентрации Ва на уровне 300–1000 г/т [262, с. 408], дополнительной информации не приведено.

Аномальны средние содержания Ва в пермских метаантрацитах Таймырского бассейна – 1694 г/т (максимальные – до 10 000 г/т). В угольных графитах Ва еще больше, соответствующие цифры составляют 1942 и 10 000 г/т [58, с. 214–215].

При среднем содержании Ва в юрских углях нижней (макаровской) свиты Канско-Ачинского бассейна 131 г/т, аномальные содержания достигают 600 г/т. Такими же параметрами обладает распределение Ва в углях бородинской (верхнеитатской) подсвиты: 124 г/т (среднее) и до 600 (аномальное) [278, с. 84].

³⁰ Письменное сообщение, март 2002 г.

Повышенное содержание Ва (369 г/т по 23 пробам) отмечено в палеогеновых бурых углях Талду-Дюргунского месторождения на Горном Алтае [12, с. 132, 143]. Много Ва в тощих пермских углях Курайского месторождения: в среднем по 14 пробам 641 г/т, что при средней зольности 19.5 % [12, с. 142] дает в пересчете на золу 3290 г/т Ва.

В Ленском бассейне, вследствие аркозового состава вмещающих пород, нижнемеловые бурые угли явственно обогащены барием, содержание которого по полуколичественным данным достигает 500 г/т (и до 0.5 % в золе) [307]. По данным анализа двух проб (сборной и секционной) на Жиганском месторождении зрелых бурых углей содержания Ва достигают 544 г/т угля и 3970 г/т золы [245].

Таджикистан: юрские антрациты

В малозольных ($A^d = 3.2\%$) антрацитах Назар-Айлоковского месторождения установлена мощная концентрация Ва – в среднем по 8 пробам 10 100 и максимально до 29 800 г/т золы [46].

Шпицберген: палеогеновые бурые угли

Здесь содержания Ва нередко превышают 0.5 % в золе [385].

Словакия: бурые угли

В золах высокзольных бурых углей Словацких Карпат очень много бария – до 4000 г/т [655].

Германия: неогеновые бурые угли

Мощные аномалии Ва характерны для золы нижнемиоценовых бурых углей Нижнерейнского бассейна, отличающихся очень низкой зольностью. Например, в угле месторождения Garsdorf-III содержится 106 г/т Ва, что при зольности 1.8 % дает на золу 7600 г/т Ва [701]. В «гелините» из бурых неогеновых углей Восточной Германии определено Ва 2600 г/т золы, что в 5–10 раз превышает его содержания в рядовых углях этого района [753].

Болгария: миоценовые и плиоценовые лигниты

Заметно обогащены барием бурые миоценовые угли Кюстендилского бассейна на ЮЗ Болгарии, содержащие в среднем 668 г/т Ва. При средней зольности ~ 18 % содержание Ва в золе (3674 г/т) вчетверо превышает зольный кларк бурых углей [134]. Среднее содержание Ва в золе плиоценовых лигнитов Белобрежского бассейна составляет 1720 г/т, что почти вдвое превышает зольный кларк бурых углей. При этом отмечается еще более сильное обогащение барием золы углистых глин – 4250 г/т, что интерпретируется как указание на доминирование формы Ва_{глин} и приписывается процессу поглощения бария монтмориллонитом [131, с. 182, 187].

Греция: третичные лигниты

Довольно много бария содержат миоцен-плиоценовые и плейстоценовые лигниты. Из 28 проб, представляющих основные месторождения, по крайней мере в 20 содержание ВаО превышает 500 г/т золы, причем в плиоценовых лигнитах Калаврита ($A^d = 43.7\%$) найдено 2000 г/т, в олигоценовых лигнитах Орестиас ($A^d = 14.5\%$) еще больше – 2800 [484]. В сернистых и зольных среднемиоценовых лигнитах о-ва Крит ($S\ 3.5\text{--}5.7\%$, $A^d\ 13.9\text{--}46.0\%$) по анализам пяти образцов из скважины установлено довольно много Ва: от 157 до 409 г/т [492, р. 145]. Пересчет максимального содержания на золу ($A^d = 46.0\%$) дает Ва 889 г/т золы.

По девяти анализам верхнеплиоценовых лигнитов Amynteon в Северной Греции (семь образцов из обнажений и две пробы товарной про-

дукции ТЭС), среднее геометрическое содержание Ва в этих лигнитах повышенное – 337 г/т [574]. Максимальное содержание составляет 608 г/т, что в пересчете на золу дает 3753 г/т.

Турция: миоценовые лигниты

В углях бассейна Мугла (ЮЗ Анатолия) средние содержания Ва по семи месторождениям не превышают кларка бурых углей и составляют 51–150 г/т; на этом фоне выделяются высокозольные глинистые лигниты месторождения Чакиралан (222 г/т, $A^d = 55.8\%$) и средnezольные лигниты месторождения Эскихазар (506 г/т) [711]. При зольности 23.3 % пересчет на золу дает 2172 г/т Ва.

Индия: разные угли

Высокие содержания бария известны как для гондванских (пермских), так и для палеогеновых углей. Судя по средним цифрам для мощного нижнепермского пласта Ghugus содержания Ва аномально высоки: 2200, 2300, 500 г/т в верхней, средней и нижней пачках соответственно. При зольности 20.4, 17.7, 15.8 % [747] пересчет на золу дает для двух верхних пачек ~ 1 % Ва. Индийские геологи никак не комментируют эти аномальные цифры, отмечается лишь, что аномалии Ва «связаны с минеральным веществом», в составе которого указывают карбонаты и глинистые минералы. В СВ Индии (штат Ассам) по 10 пробам олигоценых суббитуминозных углей месторождения Макум с зольностью 8.8–2.6 % из двух пластов мощностью 4.6 и 21 м определено 783–1110 г/т Ва [671].

Япония: эоценовые угли

По данным опробования 12 угольных месторождений (271 секционная проба по 83 вертикальным профилям) средние содержания Ва в 11 месторождениях составляют 119–573 г/т, но в эоценовом месторождении Миике (о-в Кюсю), среднее значительно повышено – 900 г/т. При этом японские каменные угли заметно богаче барием, чем бурые (437 против 149 г/т). Аналогичная картина отмечается и для стронция [570].

США: разные угли

На Аляске (месторождение Cape Beaufort) при среднем содержании Ba^{31} 832 г/т угля и 5310 г/т золы, в отдельных пробах содержание Ва достигает 1683 г/т угля и 9900 г/т золы [720]. В девяти профилях по карбоновому пласту Pond Creek, Восточный Кентукки, среднее содержание Ва по 59 бороздовым пробам составляет 1349 г/т золы, а в отдельных секциях достигает 3040 [547, р. 213].

Канада: разные угли

Из восьми типовых западно-канадских углей разных марок, в шести содержание ВаО в золе составляет 0–0.23 %, а в двух 0.69 и 0.56 %. Первые – это лигнит Эстеван ($A^d = 15.3\%$), а вторые – суббитуминозный уголь пласта Lower March (Альберта) [520]. В пятиметровом пласте палеоценового лигнита Эстеван (Саскачеван) среднее содержание Ва составляет ~ 1000 г/т, что при средней зольности 11.4 % дает мощную аномалию в золе [351]. Бариеносны и меловые каменные угли Альберты и о-ва Ванкувер.

В 12 разрезах Альберты, охватывающих 30 угольных пластов верхнемеловой угленосной формации Horseshoe Canyon, в районе Red Deer River Valley содержания Ва повышены и в среднем составляют от 546 до

³¹ Наш пересчет с ВаО в оригинале.

1860 г/т (по отдельным пластам до 2800 г/т). При средней зольности углей по разрезам 10–20 %, это дает в пересчете³² на золу до 1.4 % Ва. Возможными формами нахождения Ва считают барит, витерит и даже горсейскит (последнее, вероятно, исходя из корреляции Ва с РЗЭ – Я.Ю.). Отмечается связь аномальных содержаний Ва с присутствием в углях (и в угленосной толще) прослоев бентонитов, пепловых туфов и туффинов [521].

Меловые угли площади Нанаимо (о-в Ванкувер) также отличаются повышенными содержаниями бария: в среднем около 500 г/т (в сравнении с 109 и 182 г/т для площадей Комокс и Сукваш). При пересчете на золу эта разница становится еще заметнее (3200, 784 и 505 г/т соответственно), потому что угли Сукваш значительно более зольные (36 % против 14–16 % на двух других площадях) [784, р. 258–259].

Перу: миоценовые угли

В недавно описанных суббитуминозных углях месторождения Principal (бассейн Yapasancha в перуанских Андах), в золе которых доминирует вулканогенный материал, отмечены повышенные содержания Ва: 1000–1500 г/т угля. При зольности углей 10–20 % это даст первые проценты Ва на золу. Предполагают, что Ва присутствует в форме барита [390].

1.6.5. УГОЛЬНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ

В среднем по семи выборкам (1140 анализов) золы угольных включений содержат Ва 1800 ± 340 г/т [311, с. 106], что вдвое выше зольного кларка Ва для углей в пластах.

В золе лигнитизированной древесины, захороненной в плиоценовых галечниках вскрыши Павловского буроугольного месторождения в Приморье, в среднем по анализам 12 образцов определено 1058 г/т Ва. Максимальное содержание достигает 2000. В числе минеральных и микроминеральных фаз отмечен титанат BaTiO_3 (бариевый аналог перовскита) [254].

Судя по данным, полученным для угольных включений на олигоцене-вом болгарском месторождении Волче Поле [456], барий в отличие от стронция примерно вчетверо обогащает включения в сравнении с пластовым витреном, при том, что (опять-таки, в отличие от стронция) состав золы не влияет на уровень накопления бария³³.

1.6.6. ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ

Барий в углях может находиться в составе всех генетических (виртуальных) фракций – биогенной, сорбционной, конкреционной и кластогенной, имея модальные формы $\text{Ba}_{\text{орг}}$ или $\text{Ba}_{\text{мин}}$, в частности, силикатную ($\text{Ba}_{\text{сил}}$ в составе глинистого вещества или полевошпатовой пирокластике), карбонатную ($\text{Ba}_{\text{карб}}$), сульфатную ($\text{Ba}_{\text{сульфат}}$) и даже фосфатную $\text{Ba}_{\text{фосф}}$. Кроме того, следует ожидать «минерализаций» формы $\text{Ba}_{\text{орг}}$ в диагенезе и при угольном метаморфизме с формированием аутигенных форм $\text{Ba}_{\text{мин}}$. Судя по величине коэффициента углефилльности Ва, вклады кластогенной и аутигенной фракций $\text{Ba}_{\text{класт}}$ и $\text{Ba}_{\text{(био+сорб+конкр)}}$ и соответствующих форм $\text{Ba}_{\text{орг}}$ и $\text{Ba}_{\text{мин}}$ должны быть соизмеримы, причем в бурых углях должна преобладать фор-

³² Наш пересчет.

³³ Подробнее об этих включениях см. разд. 1.1. «Литий», с. 13.

ма $Va_{орг}$, а в каменных $Va_{мин}$. Все эти предположения подтверждаются имеющимися материалами.

Кластогенная фракция и аллотигенная минеральная форма

О доминировании кластогенной фракции и соответствующей ей формы $Va_{мин}$ судят по линейному виду графиков в координатах «зольность – Va в угле», а также на основании накопления Va в зольных углях и/или в тяжелых многозольных фракциях лабораторного (или промышленного) обогащения угля.

Например, суббитуминозный испанский уголь с зольностью 26.5 %, сжигаемый на крупной ТЭС с мощностью 1050 МВт, содержит 91 г/т Va . Путем статистической обработки данных минералогических и химических анализов плотностных фракций было рассчитано распределение Va в угле: 72 % в алюмосиликатах, 28 % в тяжелых аксессуарах [714, р. 336]. Такой расчет, вовсе не оставляющий места для формы $Va_{орг}$, вызывает некоторое сомнение, но следует учесть, что грань между микроминеральной и органической формами может быть весьма зыбкой.

В нижнемеловых германиеносных углях Тарбагатайского месторождения (Западное Забайкалье) по шести пробам содержания Va составляют от 90 до 120 г/т угля. Накопление Va в высокзольных фракциях угля (до 170 г/т) и в углестом аргиллите (210 г/т) [200, с. 408–409] указывает на доминирование формы $Va_{мин}$.

Аутигенная фракция $Va_{сорб}$ и форма $Va_{орг}$

Верным косвенным признаком добавки аутигенной сорбционной фракции является обогащение Va золы малозольных углей и/или легких фракций и обратная корреляция в координатах «зольность – содержание Va в золе», а также нелинейный вид графика (нередко с промежуточными максимумами) в координатах «зольность – содержание Va в угле». Имеющиеся материалы весьма обширны и касаются углей России [107, 291], Казахстана [2], Шпицбергена [385], Словакии [655], Чехии [600], Бельгии [365], Германии [701, 753], Китая [635], США [466, 472, 547, р. 213; 720].

В России, в визейских углях Южного Тимана содержания Va в ряду «угли → углистые аргиллиты → слабоуглистые аргиллиты» отчетливо убывают в золах (120 → 82 → 50 г/т), и несколько возрастают в пересчете на породу (40 → 49 → 48 г/т). Это значит, что вклады виртуальных фракций $Va_{сорб}$ и $Va_{тер}$ здесь соизмеримы. По оценке В.К. Беляева и др. (1991 г.) в бурых юрских углях Канско-Ачинского бассейна 81–85 % всего Va связано с угольным ОВ [291, с. 38]. Для углей двух разрезов Кузбасса этот показатель составляет 52 % [291, с. 40]. В антрацитах пласта i_3^* (Восточный Донбасс) барий следующим образом распределен между ОВ и гидрослюдисто-каолининовым глинистым веществом, г/т: $Va_{орг} 47.4 \Rightarrow Va_{глин} 170.1$ [107, с. 134]. С учетом зольности углей можно заключить, что вклады сорбционного и терригенного бария в этих углях соизмеримы.

В Казахстане, в золе «органической фракции» (< 1.9 г/см³) юрских углей Алакульского месторождения бария почти вдвое больше, чем в золе «минеральной фракции» (> 1.9 г/см³) [2], что указывает на вклад $Va_{сорб}$.

В Киргизии, в бурых углях повышенные концентрации Va отмечены в золах как малозольных, так и высокзольных углей [268]. В первых, очевидно, преобладает сорбционный барий, а во вторых – терри-

генный; здесь содержания Ва приближаются к содержаниям его во вмещающих породах.

На Шпицбергене, в палеогеновых бурых углях, как и во многих молодых углях, бария много [385]. Поскольку высокие его содержания отмечены и в очень малозольных углях ($A^d = 1-3\%$), и в более зольных (A^d до 10%), но все же в первых чаще, это позволяет нам допускать здесь участие виртуальных фракций $Va_{био}$ и $Va_{сорб}$.

В Бельгии, в товарных каменных углях и антрацитах, сгруппированных по их назначению в ряд нарастающей зольности (бытовое топливо → коксование → промышленность → ТЭС), распределение Ва [365, р. 148] показывает, что здесь преобладает вклад формы $Va_{мин}$, но вместе с тем в малозольных углях весьма ощутима и доля формы $Va_{орг}$.

В Чехии доля формы $Va_{орг}$, определенная расчетным путем по анализам плотностных фракций двух ближе не охарактеризованных углей, составляет, в % от валового содержания в угле: в буром угле Северо-Чешского бассейна – 85 (максимально возможная доля), в каменном угле Верхне-Силезского бассейна – 46 [600].

В Словакии, хотя бариеносные бурые угли высокзольные, ощутимые содержания Ва в ксилитах и предпочтительное накопление его в детритовых (аттитовых) углях [655], показывают, что основной вклад в валовое содержание Ва принадлежит виртуальной фракции $Va_{сорб}$.

В Германии мощные аномалии Ва, характерные для золы нижнемiocеновых бурых углей Нижнерейнского бассейна [701] означают, что в них доминирует форма $Va_{орг}$. Чисто сорбционным можно считать барий в «гелините» из бурых неогеновых углей Восточной Германии [753].

В Китае по 16 анализам среднекарбоновых (12) и нижнепермских (4) углей, а также пород почвы, кровли и партингов (4 обр.) из крупнейшего угледобывающего карьера Antaibao (провинция Шаньси), содержание Ва составляет от 52 г/т (среднезольный уголь) до 382 (уголь из пермского пласта 4 с зольностью 7.49 %) при содержании Ва во вмещающих породах 75–296 г/т [635, р. 56]. Эти данные, как нам представляется, указывают на соизмеримость виртуальных фракций $Va_{сорб}$ и $Va_{тер}$, поскольку пересчет максимального содержания Ва на золу даст явно аномальную цифру: 5100 г/т.

В США отчетлив характерное распределение Ва между легкой и тяжелой фракциями в углях Аляски (месторождение Саре Beaufort): в среднем 501 и 1026 г/т угля и 6570 и 2250 г/т золы [720]. Таким образом, уголь легкой фракции беднее барием, а зола, наоборот, богаче. Такое распределение характерно для углефильных элементов и означает высокую долю аутигенной фракции $Va_{сорб}$. На месторождении Pond Creek, Восточный Кентукки, отмечается корреляция Ва–Са, что трактуется как свидетельство «inorganic association» [547, р. 213], а в действительности, на наш взгляд, указывает на вклад виртуальной фракции $Va_{сорб}$, которая в данном угле скорее всего имеет форму $Va_{орг}$. В каменном угле Западной Вирджинии минеральный барий, входящий в полевые шпаты и барит, мог бы внести в уголь около 100 г/т, при валовом содержании Ва 600 г/т [472]. Приходится допустить, что большая часть Ва в этом угле присутствует в форме $Va_{орг}$.

Оценки «organic affinity» Ва для каменных углей из четырех угольных пластов, полученные с помощью кривой обогатимости [466, р. 37–40] дают долю $Va_{орг}$ 90 и 62 % для пластов Pittsburgh No. 8 (Западная Вирджиния) и Blue Creek (Алабама) и, наоборот, очень малый вклад – 15 и 2 % для пластов Herring No. 6 (Иллинойс) и Rosebud (Монта-

на), без какой-либо связи с зольностью углей. Заметим однако, что при околокларковых содержаниях Ва вклад формы $Va_{орг}$ наибольший, а при пониженном (уголь Иллинойса) или явно повышенном (уголь Монтаны) – доля $Va_{орг}$ оказалась минимальной. Следует однако помнить, что все эти оценки касаются лишь модальных (наблюдаемых) форм бария и не учитывают возможных трансформаций типа $Va_{орг} \Rightarrow Va_{мин}$, связанных с минерализацией сорбционного бария.

Химическая природа форм бария

Распространенным косвенным методом определения химической природы форм Ва является селективное последовательное выщелачивание угля. Различные вариации этой методики применялись для определения форм Ва в углях Киргизии [268], Англии [347], Испании [710, р. 373–374], США [360, 479, р. 759; 624, 660, 693], Австралии [715].

Например, при обработке 10 % HCl при комнатной температуре нескольких проб высокзолых бурых углей Киргизии (Кавакский р-н) выщелачивалась значительная часть Ва [268]. Вероятно, эту фракцию можно трактовать как $Va_{орг}$. После озоления выщелоченного угля 10 % HCl извлекает из золы дополнительное количество Ва, по-видимому, силикатную фракцию $Va_{тер}$.

Р. Миллер и П. Гивен обнаружили, что путем последовательной экстракции 1.0 н. раствором ацетата аммония и 1.0 н. HCl из палеоценового лигнита пласта Уолл (формация Форт-Юнион, Вайоминг) извлекается 60 и 18 % валового бария соответственно. Первая фракция трактуется как $Va_{орг}$ (простые солеобразные гуматы), а вторая может представлять как хелатную форму $Va_{орг}$, так и карбонатную форму $Va_{карб}$ [661, р. 1317]. Присутствие последней было минералогически доказано в лигнитах пласта Хаген (Северная Дакота) [660]. При этом в пределах одного и того же пласта Уолл отмечены разные формы нахождения бария: в нижней половине доминирует кислотонерастворимая форма (барит?), а в верхней – $Va_{орг}$ [659].

Из лигнитов Северной Дакоты и Техаса ($A^d = 9.5$ и 24.5 %), а также из суббитуминозного угля Монтаны ($A^d = 4.9$ %) с исходными содержаниями Ва 630, 190 и 190 г/т, в 1М раствор ацетата аммония было извлечено соответственно 38, 28 и 30 % от исходного содержания. Этот барий трактуется как ионообменная форма $Va_{орг}$, связанная с карбоксильной группой. Последующая экстракция 1М HCl дала еще 60, 55 и 61 %. Эта фракция трактуется двояко: либо как форма $Va_{орг}$ в составе координационных комплексов, либо как форма $Va_{мин}$ в кислоторастворимых минералах. В данном случае вероятнее первое толкование [360].

В шести стандартных образцах английских углей барий в основном уходит в первую вытяжку, т. е. присутствует в несulfидной минеральной форме (выщелачивается смесью 5М HCl + 40 % HF). Однако заметная часть Ва переходит и во вторую вытяжку (2М HNO_3 – растворение пирита), а в четырех образцах – и в третью, где возможно растворение формы $Va_{орг}$ (концентрированная $HNO_3 + HCl + HF + H_3BO_3$) [347]. Содержания Ва в соответствующих вытяжках в пересчете на уголь составляют, г/т: (25–190) \rightarrow (9–79) \rightarrow (3–27).

В настоящее время, благодаря активной пропаганде работников Геологической службы США, наибольшее распространение получила упрощенная методика (без применения ультразвука) в модификации С. Палмера [692]. Выщелачивание раздробленного до 60 меш (0.25 мм) угля ведется в последовательности: 1 н. $CH_3COONH_4 \Rightarrow 3$ н. HCl $\Rightarrow 48$ % HF $\Rightarrow 2$ н. HNO_3 в

течение 18 ч при комнатной температуре, при Т:Ж = 1:7. Определения форм Ва с помощью этой методики практически вытеснили все другие.

Например, при выщелачивании 10 стандартных образцов углей Аргоннской национальной лаборатории Ва в лигнитах и бурых углях на 68–96 % переходил в HCl-вытяжку, а в каменных – только на 50 %. В первых теоретически возможно растворение как формы Ва_{орг}, так и формы Ва_{карб}, однако корреляции с количествами карбонатов в углях не видно (довод в пользу доминирования формы Ва_{орг}). Нерастворимый Ва в каменных углях может присутствовать в форме ВаSO₄ [479, р. 759].

В двух энергетических углях Австралии и США комплексным методом (гравитационная сепарация и последовательное селективное выщелачивание) было полуколичественно оценено фазовое распределение бария между ОВ и МВ, а также по минералам МВ [715]³⁴. В обоих углях доминирует минеральный барий (87–89 %), но в иллинойском угле преобладает барий глинистых минералов (75–100 %), а в австралийском заметен вклад карбонатного бария (25–50 %).

В образце низкосернистого малозольного суббитуминозного угля бассейна Паудер-Ривер (шахта Антилопа) содержится 390 г/т Ва. Методом последовательного выщелачивания были определены формы Ва (в % от исходного содержания): около 100 % в ОВ и меньше 1 % – в барите [693, р. 22].

Применялись и некоторые другие методы. Так, по результатам электролиза двух образцов газовых углей Донбасса 70–80 % всего Ва находится в диализуемой форме, которая интерпретируется как сорбированная [207]. Кроме того, о формах Ва можно судить по его распределению при конверсии угля в жидкое топливо. В частности, несмотря на трансформацию в процессе угольного метаморфизма Ва_{орг} ⇒ Ва_{мин}, во многих каменных углях можно еще уловить присутствие фракции Ва_{орг}. Например, при конверсии сернистого угля Иллинойского бассейна (Западный Кентукки) с получением малозольного низкосернистого продукта (SRC – solvent refined coal), при содержании Ва в угле 62.6 г/т и в SRC – 2.48 г/т, получили соотношение Ва_{орг}:Ва_{мин} = 48:52 [467].

Микроминеральная форма

Содержания Ва в нижнеплиоценовых лигнитах месторождения Kalburgayiri (бассейн Kangal в Анатолии, на востоке Турции) несколько повышены: в среднем по восьми пластовым и 59 керновым пробам (2 пласта) они составляют 240 и 432 г/т соответственно, а максимальные достигают 1051. В данных углях установлено несколько микроминеральных фаз-концентраторов Ва, скорее всего аутигенных: идиоморфный цельзиан, чистый барит, Са-барит, Sr-барит с малой примесью Са. Наиболее вероятным источником Ва была кислая пирокластика [585].

При исследовании двух астурийских каменных углей (СВ Испании), отличающихся только степенью метаморфизма, был получен странный результат: зола легкой фракции (< 1.50 г/см³) более метаморфизованного угля отчего-то сильнее концентрирует барий, чем менее метаморфизованного (2183 г/т против 674). Такую картину, очевидно, невозможно истолковать в терминах Ва_{орг}; можно думать, что в процессе метаморфизма форма Ва_{орг} трансформировалась в микроминеральную форму Ва_{мин}, не отделимую от ОВ обычными методами. Предполагают, что

³⁴ Подробнее об этих углях см. разд. 1.1. «Литий», с. 17–18.

конкретной минеральной формой бария может быть карбонат – на основе сходного распределения по золам фракций минерального CO_2 [710, p. 373–374].

Исследование распределения Ва в восьми сертифицированных стандартных образцах углей с помощью методики трехступенчатого селективного выщелачивания в сочетании с микроволновой обработкой позволило предположить, что в углях присутствует не только $\text{Ba}_{\text{орг}}$, но и тонкодисперсные (микронные) минеральные фазы бария [624].

Макроминеральные формы

Среди этих форм установлены карбонаты, сульфаты и фосфаты.

Карбонаты

В одном из пластов каменного угля Верхнесилезского бассейна, при среднем содержании Ва в пласте 1.2 г/т угля и 18 г/т золы, сидеритовые конкреции в среднем по пяти анализам содержат 43 г/т (порода) и 78 г/т (зола) [696, s. 35], т. е. заметно концентрируют барий³⁵. Эти цифры показывают, что сидериты могут внести заметную долю в его валовое содержание.

В средне- или верхнекарбоневом пласте Ривер Гем (верхи вестфала-А, штат Кентукки) выделяют нижнюю малосернистую пачку. Для нее характерно присутствие карбонатов, с которыми связывают относительно повышенное содержание Ва и Sr [553].

В 35 образцах пермских каменных углей Нового Южного Уэльса (бассейн Gunnedah, Аستراليا) средние содержания Ва нижекларковые и составляют 117 г/т при колебаниях в пределах 10–435 г/т. Позитивная корреляция Ва с Са указывает на вхождение бария в инфильтрационный доломит, развитый в основном в верхах и низах угленосной толщи [802].

Сульфаты

В меловых бариеносных лигнитах Северной Дакоты Ва сосредоточен в основном в барите. Вообще барит больше характерен для бурых углей США, нежели для каменных [471, p. 129–130].

Накопление бария в палеоценовых лигнитах Саскачевана (Канада) (в среднем от 577 до 969 г/т угля по трем пластам и от 1700 до 10 900 г/т на золу [357, с. 115]) согласуется с присутствием здесь барита, содержание которого в низкотемпературной золе одной из проб пласта Эстеван достигает 16 % [357, p. 112–113].

Давно известен барит в углях Австралии, как в пермских (Квинсленд), так и в триасовых (Южная Австралия) [380]. Так, в верхней части одного из пластов бассейна Боуэн (Квинсленд), широко развита трещинная баритсо-держащая карбонатная минерализация. В другом пласте барит встречен у почвы, где карбонатная минерализация проявлена слабее [743].

Фосфаты

В последние годы стали появляться данные о возможности присутствия в углях фосфатной формы бария. Так, в аномально богатых фосфором палеогеновых углях Аляски (прослой в мощном пласте на месторождении Белуга) отмечено также накопление Ва. Оба элемента входят в аутигенный краудал-

³⁵ Подробнее об этих сидеритах см. разд. 1.5. «Стронций», с. 49.

лит, образование которого связывают с выщелачиванием вулканического пепла [721]. В суббитуминозных углях Battle River (Альберта, Канада) отмечено присутствие алюмофосфата бария горсейксита $BaAl_3(PO_4)_2(OH)_5$, содержащего примеси Sr и Ca [517].

По данным анализов 24 проб типовых углей, представляющих основные бассейны Великобритании, накопление Ba в некоторых углях также, по-видимому, связано с присутствием фосфатов [757]. Фосфатная форма Ba не исключена также в контактовой секции миоценового лигнитового пласта в бассейне Мугла, Турция [711].

Сульфиды

На содержание Ba были проанализированы три образца пиритов из среднекарбонových угольных пластов Северного Китая: один нодулярный (~ 43 г/т) из темных алевролитов и два слоистых из самих углей (26–38 г/т). Установленную разницу относят за счет различного содержания Ba в среде формирования пирита в период диагенеза [634, р. 305–306].

Изменение форм нахождения

Присутствие (а в богатых барием углях – преобладание) в углях сорбционного бария в форме фракции $Ba_{орг}$ не вызывает сомнения. Очевидно, что уже в диагенезе возможна трансформация этой формы в минеральную – карбонатную или сульфатную. Еще более вероятны эти процессы при угольном метаморфизме. Однако в отличие от Sr и Ca, по мере трансформации $A_{сорб} \rightarrow A_{мин}$, по-видимому, барий не покидает пределов угольного пласта и фиксируется в эпигенетических, но аутигенных минералах. Этим и может объясняться тяготение Ba к тяжелым фракциям, отмеченное для многих углей, например, для карбоновых каменных углей Восточной Германии [631] или юрско-меловых газовых углей Буреинского бассейна [3].

Фиксация вынесенного $Ba_{орг}$ теоретически мыслима в трех формах: а) сорбированной на глинистом веществе; б) изоморфной в новообразованных К-гидрослюдах (например, в процессе трансформации каолинит \rightarrow гидрослюда); в) в самостоятельной минеральной форме барита или виверита.

В процессах гипергенеза также могут происходить трансформации, связанные с окислением углей грунтовыми водами.

Катагенез (угольный метаморфизм)

Сравнение близких по зольности углей США, отличающихся разной степенью метаморфизма (данные из [772]) показало, что по мере нарастания углефикации в ряду «лигниты – суббитуминозные – битуминозные – антрациты» заметно уменьшается содержание Ba, г/т: 300 \rightarrow 300 \rightarrow 100 \rightarrow 100 [633].

При мягком электролизе (рН средней камеры ~ 5.5) газового донецкого угля и вмещающего аргиллита из угля в раствор перешло 70–80 % Ba, а из аргиллита – 10–20 %. Такая (подвижная) форма Ba трактуется В.Ф. Раздорозным как сорбированная. Эти данные позволяют построить примерный баланс форм Ba в данном угле, %:

| | |
|---|-------|
| Иммобильный, в составе органического и минерального вещества угля (например, в гидрослуде, изоморфно замещающий K^+) | до 20 |
| Сорбированный на органическом веществе угля | до 60 |
| Сорбированный на минеральном веществе угля | до 20 |

Высокий процент мобильного (непрочно связанного – сорбированного) Ва, как полагает В.Ф. Раздорожный, указывает на позднее (постметаморфическое) поступление в уголь значительной части Ва [207].

Контактный метаморфизм

На контакте пласта мелового каменного угля с дайкой щелочного базальта (месторождение Телква в Британской Колумбии, Канада)³⁶, отмечен вынос Ва из сильно прогретого угля с оттоном его внутрь пласта – в зону более низких температур [519]:

36 (неизменный уголь, 65–210 см от контакта) \Rightarrow 88 (слабо измененный уголь, 65–5 см от контакта) \Rightarrow 55 (сильно измененный уголь, 5 см от контакта) \Rightarrow 30 (кокс, на контакте).

Гипергенез

При гипергенном окислении угленосных толщ Ва теоретически мог бы и выноситься, но чаще наблюдается обратное – накопление Ва в окисленном угле из поверхностных вод за счет комплексования с новообразованными гуминовыми кислотами.

1.6.7. ФАКТОРЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Распределение бария в пределах угольного пласта конкретного месторождения сильнее всего зависит от зольности и положения угля в колонке пласта; слабее проявлен фактор петрографического состава угля.

Зольность

Данные о зависимости содержаний Ва в углях от зольности довольно многочисленны и получены для углей Украины [259], Англии [653, 814], Болгарии [127, 128, 134, 449], Турции [589], Индии [495], США [536, 633].

Украина: бурые угли

Обработка данных о содержаниях Ва во фракциях миоценовых углей Беганьского месторождения Западной Украины [259] в функции зольности дала уравнение комбинационной модели: $Ва (г/т) = 1.12A(40 - A) + 2.1A^2$, где зольность (A) выражена в процентах. Здесь первый член отвечает виртуальной фракции $Ва_{сорб}$, а второй – $Ва_{тер} + Ва_{диа}$ [227].

Англия: каменные угли

По 69 пробам, отобранным по простирацию пласта олигоценовых лигнитов (бассейн Bovey, Южная Англия) в профиле длиной ~ 200 м, Ва показал значимую, хотя и довольно слабую позитивную корреляцию с зольностью: $г (Ва - A^d) = 0.55$ [653].

Анализы 74 образцов углей разной зольности, представляющих собой плотностные фракции, выделенные из 12 размерных фракций английского каменного угля Gascoigne Wood, поступающего на ТЭС, показали очень тесную линейную корреляцию «Ва в угле – зольность» [814, р. 43] (рис. 12).

Однако до величины $A^d \sim 70\%$ связь практически функциональная, а в самых зольных фракциях наблюдаются «всплески» Ва (до 3000 г/т угля), явно указывающие на попадание в выборку образцов из другой совокупности. Полагают, что общая линейная связь обусловлена вхож-

³⁶ Подробнее об этом угле см. разд. 1.5. «Стронций», с. 52.

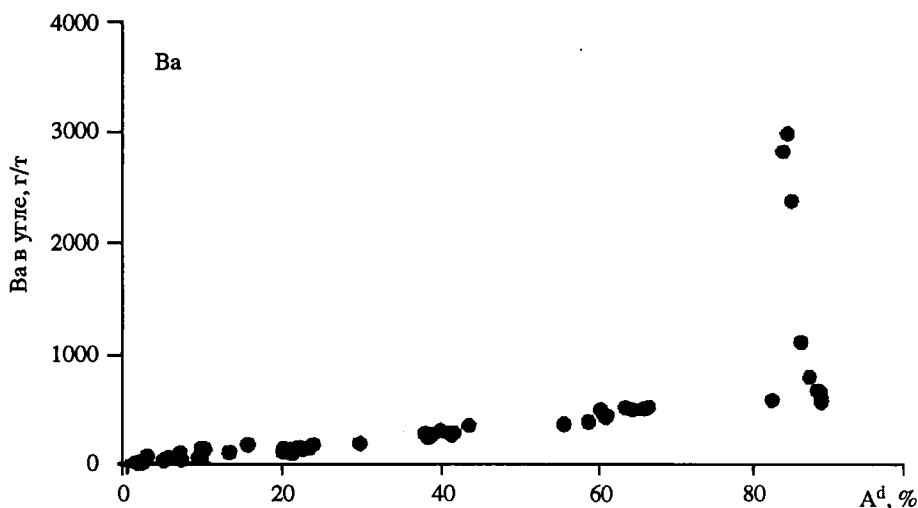


Рис. 12. Зависимость содержания Ва в товарном каменном угле Gascoigne Wood от зольности фракций (взято у Ф. Уигли и др., 1999 г. [814, р. 43])

дением Ва в глинистое вещество, аномалии же – присутствием барита (эпигенетическая минерализация? – Я.Ю., М.К.).

Болгария: разные угли

В болгарских углях содержания Ва в углях по мере увеличения зольности неизменно растут – либо слабо (Бургас, Пирин, Перник), либо сильно (Елхово, Белоградчик, Волче Поле, Пчеларово). В некоторых месторождениях отмечается промежуточный максимум при зольностях 30–40 % или 50 %, особенно резко проявленный в углях Елхово, где Ва аттестуется как низкоуглефильный элемент (казалось бы, логичнее было бы ожидать обратного!) [449].

В бурых углях нижнеплиоценового месторождения Елхово, по данным анализов 33 керновых проб из трех пластов, средние содержания Ва околокарбовые. В ряду «уголь ($A^d = 23.3\%$) \Rightarrow углистые породы ($A^d = 52.1\%$) \Rightarrow безугольные породы ($A^d = 86.0\%$)» содержания Ва в угле нарастают, а в золе дают промежуточный минимум в углистых породах [86], г/т:

В угле 149 \Rightarrow 309 \Rightarrow 1080

В золе 832 \Rightarrow 574 \Rightarrow 1258

Такое распределение указывает на некоторый вынос Ва из золы в углистых породах. Поскольку здесь они залегают в основном в контактных зонах угольных пластов, это был диагенетический вынос. Заметим, что на вынос Ва из контактных зон угольных пластов нами было указано еще в 1965 г. [314], а более подробно эта идея была развита в монографиях [309, 324]. По такому же типу в этих углях распределены также Mn, La и, как ни странно, элементы-сульфофилы Cu, Zn, Pb.

В миоценовом Кюстендилском бассейне ЮЗ Болгарии углистые глины со средней зольностью ~ 54 % богаче барием, чем угли со средней зольностью ~ 18 %: 1000 и 668 г/т Ва соответственно [134]. В каменных углях верхнезоценового месторождения Сухострел (ЮЗ Болгария) содержится в среднем по 53 анализам ~ 243 г/т Ва. В четырех группах

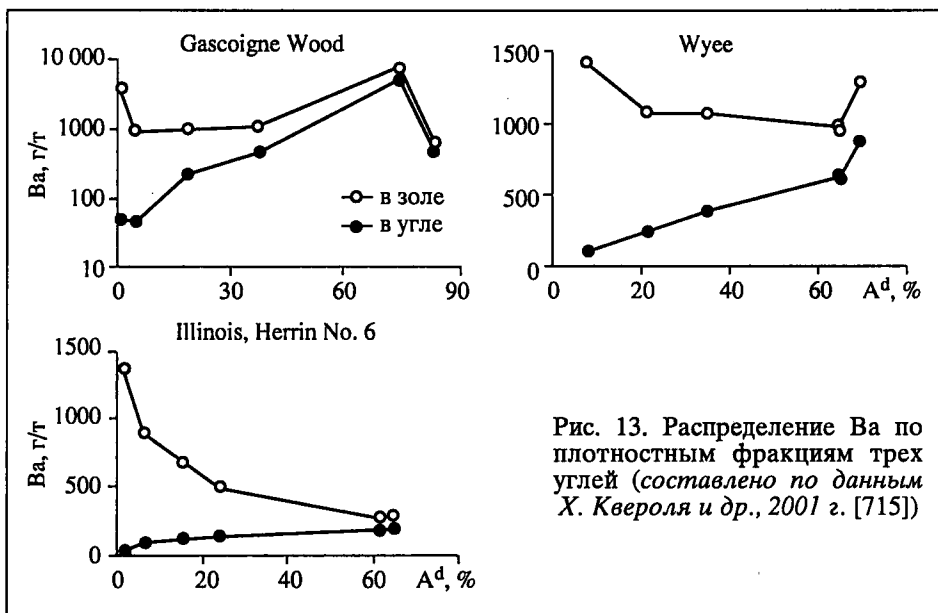


Рис. 13. Распределение Ва по плотностным фракциям трех углей (составлено по данным Х. Квероля и др., 2001 г. [715])

углей со средней зольностью 15, 25, 35 и 45 %³⁷, по мере роста зольности содержание Ва в угле нарастает, а в золе изменяется более сложным образом, стабилизируясь в зольных углях. Видимо, здесь доминирует кластогенный барий.

В золе мощного (15 м) буроугольного пласта «Балшенский» Софийского плиоценового бассейна содержится в среднем 1070 г/т Ва. По группам углей нарастающей зольности содержания Ва в угле нарастают, а в золе проходят через минимум в углистых породах [128, с. 166, 168]³⁸, что указывает на заметный вклад виртуальной фракции Ва_{сорб}, а также на то, что доля этой фракции в разных углях изменяется нелинейно.

Турция: палеогеновые угли

При среднем содержании Ва в нижнеэоценовых углях бассейна Соргун 107 г/т ($A^d \sim 18\%$), содержания Ва проходят через минимум в углях средней зольности, г/т: 139 ($A^d = 5.2\%$) \Rightarrow 47 ($A^d \sim 10.5\%$) \Rightarrow 121 ($A^d \sim 30\%$) [589]. Очевидно, такая картина связана с меняющимися вкладами Ва_{орг} и Ва_{мин}.

Австралия: разные угли

В трех образцах энергетических углей Австралии и США было изучено распределение Ва по шести плотностным фракциям, г/см³: < 1.3, 1.3–1.4, 1.4–2.0, 2.0–2.4, 2.4–2.8, > 2.8 (рис. 13)³⁹.

Как видно из рис. 13, только в сернистом иллинойском угле Ва дает типовую картину углефильных элементов: рост в угле и убывание в золе по мере роста зольности. В двух других пластах рост Ва в угле осложнен тяжелыми фракциями (накопление карбонатов, очевидно, добавля-

³⁷ Наши расчеты.

³⁸ Наши расчеты.

³⁹ Подробнее об этих фракциях см. разд. 1.1. «Литий», с. 17–18.

ет бария), а в золе картина еще более сложная – вследствие сложного взаимодействия вероятных носителей бария.

США: разные угли

Сравнение трех месторождений углей разной зольности (данные из [536]) выявило независимость среднего содержания бария в углях от роста средней зольности, что косвенно указывает на присутствие независимых от зольности форм $Ba_{орг}$ или $Ba_{сульфат}$ [633, р. 29].

На эоценовом бурогольном месторождении Vermillion Creek в Вайоминге (бассейн Грин-Ривер), содержания бария (г/т) по данным анализа семи образцов, сложным образом связаны с зольностью:

| | |
|--------------------------|--|
| Зольность, % | 10.4 → 12.1 → 16.6 → 29.0 → 29.4 → 36.7 → 57.7 |
| Ba в угле..... | 200 → 100 → 100 → 100 → 200 → 150 → 150 |
| Ba в золе (наш пересчет) | 1923 → 602 → 826 → 173 → 690 → 510 → 545 |

Петрографический состав

В болгарском месторождении Елхово при среднем содержании Ba в рядовых углях 149 ± 43 г/т, между литотипами Ba распределен так, г/т: фюзен 319 → липтен 138 → ксилен 75, что соответствует убыванию зольности этих литотипов. В углях бассейна Марица, при среднем содержании Ba в рядовых углях 192 ± 77 г/т, ряд по литотипам несколько иной: фюзен 469 → гумовит-рен 113 → ксилен 94 → липтен 64 [86]. Очевидно, что и здесь форма $Ba_{мин}$ доминирует, подавляя влияние петрографического фактора. Как можно судить по данным рентгеновского анализа, минеральными носителями Ba могут быть барит, калишпат, иллит и мусковит.

По данным индийских геологов [495, р. 272], изучавших отдельные литотипы из пяти пермских и одного третичного угля, содержания в них бария колеблются в диапазоне от 21 до 315 г/т с тенденцией к обогащению кларенов и обеднению дюренов и особенно витренов. Вновь мы видим, что фактор зольности подавляет фактор петрографического состава.

Положение угля в колонке пласта

Данные о неравномерном распределении Ba в колонке пласта имеются для углей России, Норвегии (Шпицберген), Болгарии, Турции, Китая, США и Канады. Хотя распределение Ba в основном контролируется зольностью, в некоторых случаях все же можно заметить независимый специфический процесс – привноса или выноса Ba из контактовых зон. Характерно довольно часто проявленное обогащение барием *припочвенных* секций угольных пластов – возможное указание на сохранение в угле первично-растительной фракции $Ba_{био}$.

В России, в бурогольном пласте «Верхний» Кангаласского месторождения Ленского бассейна максимальное содержание Ba (3900 г/т золы) установлено в средней части пласта ($A^d = 27.6$ %, что намного выше средней зольности по пласту, составляющей 13.6 %) [264]. Можно предположить, что Ba выносился из контактовых зон пласта.

На Шпицбергене было отмечено накопление Ba в прикровлевой контактной зоне одного из бурогольных пластов: более 5000 г/т золы ($0-10$ см от кровли) по сравнению с 2000 г/т золы ($40-45$ см от кровли) [385].

В Болгарии, в одной из колонок мощного (15 м) бурогольного пласта Балшенский Софийского плиоценового бассейна Ba, с содер-

жанием в среднем 960 г/т золы, распределен следующим образом [128, с. 168], г/т:

в угле: 207 (нижняя часть пласта, 0–5 м, $A^d = 16.7\%$) \Rightarrow 331 (средняя часть, 6–10 м, $A^d = 51.7$) \Rightarrow 261 (верхняя часть, 7–15 м, $A^d = 26.5$);

в золе: 1240 (нижняя часть) \Rightarrow 640 (средняя часть) \Rightarrow 1000 (верхняя часть).

Эти данные показывают относительное накопление Ва (непропорциональное зольности) в золе углей нижней и верхней пачек, в чем можно видеть проявление сорбционного контактового обогащения.

В Турции, в миоценовых лигнитах бассейна Мугла Ва накапливается в прикровлевой части пласта (до 1634 г/т Ва в угле), а корреляция Ва–Р–Sr позволяет предполагать присутствие здесь фосфатов (содержание Р в этих углях на порядок выше, чем в остальных и составляет 0.18 %) [711].

В Китае, в верхнепермских сернистых углях автономного региона Guangxi, по четырем пластам (4 пластовых и 11 секционных проб) из четырех действующих шахт среднее содержание Ва составляет 107 г/т. Максимальное содержание – 211 и 720 г/т в пересчете на золу⁴⁰ – отмечено в пласте № 4 мощностью 0.9 м, в его нижней секции длиной 0.6 м, с зольностью 29.3 % [832].

В США, в ультрамалозольных карбоновых углях пласта Blue Gem штата Кентукки мощностью 0.72 м, по данным секционного опробования 23 профилей [550, р. 220–221], фоновые содержания Ва составляют 2000–5000 г/т золы, но в двух секциях из 96 превышают 1 % золы. Максимальное содержание 11 290 г/т золы Ва зафиксировано в интервале 0–14 см от кровли пласта в угле с зольностью 0.63 %. Ничего особо примечательного в составе золы этого угля не видно. На основе факторного анализа предполагается карбонатная форма бария. В пяти вертикальных профилях по карбоновому пласту Fire Clay (Восточный Кентукки), разделенному прослоем тонштейна-флинткля на две пачки, отличающиеся по сернистости и зольности, содержание Ва в золе секционных проб составляет 850–4250 г/т. Аномальные значения зафиксированы в трех прикровлевых секциях одного из профилей: 6100–6950 г/т [552].

В маломощном (< 0.5 м) и малозольном ($A^d < 6\%$) карбоновом пласте Амос (СЗ Кентукки) фоновое содержание Ва по данным 16 анализов составляет 2–39 г/т с одной аномалией – 79 г/т. Однако пересчет на золу дает в одной пробе аномалию – 1000 г/т. Такое содержание зафиксировано в припочвенной секции длиной 26 см, с зольностью 2.30 % [554, р. 40].

Упомянутый выше малозольный и низкосернистый пласт Blue Gem в ЮВ Кентукки мощностью 70 см был опробован пятью секциями. Приведенные Дж. Хауэром и др. [555] анализы показывают, что содержание Ва в золе не зависит от зольности, а в угле хотя и показывает грубую корреляцию (более зольные угли гораздо богаче барием), но эта зависимость явно осложнена «контактовыми» эффектами (табл. 15). Как видно, наивысшие содержания Ва в золе отвечают средним малозольным пачкам, зола которых обогащена также кальцием. Поскольку сорбционная природа Са не вызывает сомнения, это означает заметное присутствие сорбционной фракции $Ba_{\text{сорб}}$ (в форме $Ba_{\text{орг}}$), а также участие Ва в постседиментационных миграциях вещества в колонке угольного пласта, где Ва, очевидно, выносятся во вмещающие породы, заметно обедняя крайние контактовые секции.

⁴⁰ Наш пересчет.

Таблица 15

Содержание Ва и некоторые другие данные по секциям пласта Blue Gem в ЮВ Кентукки*(составлено по данным Дж. Хауэра и др., 1994 г. [555])*

| Секция | A ^d , % | Ва, г/т золы | Ва, г/т угля* | K ₂ O, % в золе | CaO, % в золе |
|-------------------------|--------------------|-----------------|------------------|-------------------------------|------------------|
| У кровли, 5443 | 9.15 | 1260 | 115 | 3.52 | 0.93 |
| 5444 | 10.3 | 6160 | 634 | 1.74 | 10.79 |
| 5445 (11.6 см) | 0.40 | 5440 | 22 | 0.68 | 14.11 |
| 5446 | 0.69 | 5260 | 36 | 0.61 | 11.97 |
| У почвы, 5447 (10.0 см) | 1.47 | 3840 | 5.6 | 1.51 | 8.79 |

* Наш пересчет.

Зола эксплуатируемого угольного пласта Manchester в графстве Clay, ЮВ Кентукки (средняя мощность 0.65 м (0.48–0.74 м) и средняя зольность 5.4 % (3.79–7.11 %), по данным четырех среднепластовых проб содержит в среднем 740 г/т Ва, при колебаниях по 12 секционным пробам от 467 до 1220 г/т [732]. Максимум отмечен в припочвенной секции одного из разрезов, ничем особенным не выделяющейся ни по зольности, ни по сернистости угля.

В пласте карбонового высокосернистого каменного угля Springfield в Индиане ($S_{\text{tot}} = 5.45$ %, $A^d = 12.91$ %), опробованного на всю мощность (149 см) пятью секциями (отвечающими петрографическим пачкам), средневзвешенное содержание Ва составляет 274 г/т золы. Максимум зафиксирован в припочвенной пачке – 392 г/т золы. Здесь же отмечено и повышенное содержание K_2O – 2.90 % на фоне 1.84 % [652]. Можно думать, что здесь сказывается вклад биогенной фракции бария ($Ba_{\text{био}}$), накопленного при почвенном питании растений-углеобразователей.

В Канаде, в одном из сечений вскрытого в карьере пласта верхнемеловых суббитуминозных углей общей мощностью 1.6 м (разрез Vesta Mine на месторождении Buttle River, в центральной Альберте), на фоне содержаний Ва в малозольных углях, составляющих 365–756 г/т, была обнаружена мощная аномалия Ва в прослое зольного угля ($A^d = 22.5$ %) – 3150 г/т. Характерно накопление Ва как над этим прослоем ($A^d = 14.2$ %, Ва 1870 г/т), так и под ним ($A^d = 6.8$ %, Ва 829 г/т) [489, р. 500]. По-видимому, Ва двигался к щелочному барьеру, которым в данном случае, вероятно, и был прослой зольного угля.

1.6.3. ВОПРОСЫ ГЕНЕЗИСА

На уровне угольных месторождений и угленосных бассейнов содержания бария в углях зависят от состава петрофонда, субсинхронного кислого вулканизма и процессов эпигенетической гидротермальной минерализации; слабее изучен фактор гипергенного изменения углей. Таким образом, факторы бариенности углей могут быть разделены на сингенетические и эпигенетические.

Сингенетические процессы

Сингенетическое накопление Ва контролировалось составом и близостью петрофонда, расстоянием палеоторфяника от источника терригенного

материала и субсинхронным вулканизмом. Более проблематично влияние фаций торфонакопления.

Влияние петрофонда

Состав петрофонда при торфонакоплении был важным фактором накопления бария в углях. Например, угли Южно-Якутского бассейна явно обогащены барием (260 г/т) против угольного кларка вследствие аркозового состава петрофонда. Такой обломочный материал богат К-полевыми шпатами и слюдами – концентраторами бария. И наоборот, если палеоторфяники питались зрелым терригенным материалом из кор выветривания (кварц, каолинит), то в углях должно быть мало бария – как в визейских углях Южного Тимана.

Особенно наглядно фактор петрофонда проявлен в юрских бурых углях Средней Азии, где месторождения явно отличаются по составу пород обрамления угленосных впадин. Так, золы углей центральной части Кавакского угленосного района Киргизии почти в 20 раз богаче барием, чем в западной и восточной частях (0.27 % против 0.014–0.016 %), что объясняют близостью к первым гранитоидов в обрамлении бассейна [268].

К числу пород, обогащенных барием, могут относиться и некоторые молассы. Например, обогащенный барием пермской молассы Печорского бассейна связано с присутствием в ней литокластовых фтанитовых граувакк – продуктов эрозии бариеносных черных сланцев [315, с. 134]. В результате и угли Печорского бассейна несут довольно много Ва.

Как показали И. Кортенский и др. [132, с. 183] на примере Софийской неогеновой угленосной провинции, в период плиоценового торфонакопления источником сноса служил расположенный в ССВ борту грабена Планинский монцодиоритовый плутон. Вследствие этого северо-восточный и центральный участки месторождения Ковачевцы, приближенные к источнику сноса, оказались значительно богаче барием, чем остальные: 925 против 550, г/т золы.

Неогеновые лигниты бассейнов Драма и Серрес в Северной Греции обогащены Ва. Полагают, что углеобразующие торфяники питались ореольными водами с бортов бассейна [484].

Субсинхронный вулканизм

Кислая пирокластика в составе кластогенной золы может быть носителем бария в углях, что видно и на примере современных торфяников. Так, в евтрофном торфянике Keerphills Fen (Альберта, Канада) мощностью 290 см отмечено накопление Ва в слое, обогащенном пепловым материалом (интервал 240–264 см от поверхности): 95 г/т против 56 и < 30 г/т в перекрывающем (224–40 см) и подстилающем (264–270) слоях торфа. Источником тифры («типа Mazama») считают извержение вулкана Crater Lake (штат Орегон в США), произошедшее 6800 лет назад [394].

Аналогичные процессы могли обусловить накопление Ва в палеозойских и мезозойских углях, о чем можно судить по ряду прямых и косвенных признаков. Так, угли Буреинского бассейна (J_3 – K_1) обогащены барием (в среднем 500 г/т) вследствие заметной примеси полевошпатовой пирокластики [111]. Исследуя прослой углистого аргиллита в пенсильванском пласте Вайнесбург, Р. Финкельман установил, что 1/6 всего валового Ва приходится на долю обломочных полевых шпатов [471]. Это значит, что полевошпатовая пирокластика может быть реальным носителем бария.

Судя по табличным данным, приведенным в статье Дж. Хауэра и др. [551, р. 285], сильные аномалии Ва (≥ 3000 г/т золы) в пласте Fire Clay (восток Кентукки) встречены в 25 % проб (3040–5670 г/т), а в близком по зольности пласте Pond Creek – только в 7 % (3831–4600 г/т). Явное обогащение пласта Fire Clay барием естественно приписать примеси кислой пирокластике, «вещественным доказательством» чего является присутствие в нем прослой тонштейна.

В карбоновом угле пласта Dean, ЮВ Кентукки⁴¹ содержится в среднем 669 г/т золы Ва. Наибольшее содержание отмечено в третьей сверху пачке (23 см) с самой низкой зольностью (2.41 %), несущей 2940 г/т золы Ва [644]. Накопление здесь явно сорбционных компонентов золы позволяет приписать концентрацию Ва сорбционной фракции ($Вa_{\text{сорб}}$), возможно, имеющей форму $Вa_{\text{орг}}$. Характерно, что и вверх, и вниз по колонке пласта содержания Ва убывают. Основываясь на аномально-высоком содержании бора, С. Мардон и Дж. Хауэр полагают, что торфообразование данной пачки отвечало лагунным условиям. Этот вывод не кажется нам бесспорным, может быть, причина накопления Ва – пирокластика? Дело в том, что пласт Dean коррелируется с пластом Fire Clay, имеющим прослой тонштейна-флинт-клея, возле которого отмечались геохимические аномалии многих элементов-примесей [552].

В верхнемеловом угольном пласте С (формация Mancos Shale, штат Юта) обнаружено обеднение барием пачек, прилегающих к почве и кровле пласта ($A^d = 9.8$ %, $n = 17$): 365 г/т золы против 626–390 г/т золы в центральных пачках пласта ($A^d = 9.1$ –15.4 %, $n = 83$). И наоборот, пачки угля около тонштейновых партингов ($A^d = 9.4$ %, $n = 16$) несколько обогащены барием: 743 г/т золы [412]. Поскольку зольность обоих типов приконтактных углей почти одинакова, различие между ними следует отнести за счет пеплового материала.

Выше отмечалось, что в суббитуминозных углях Battle River (Альберта, Канада) присутствует алюмофосфат бария – горсейксит [517]. Поскольку этот минерал часто находили в тонштейнах [522], то допускается, что он и здесь генетически связан с пирокластикой [517].

В миоценовых бариеносных углях Перу зола в основном вулканогенная. В частности, накопление Ва сопровождается и повышенным содержанием К (до 7 % в золе), что можно считать очевидным указанием на присутствие в углях кислой пирокластике [390].

Фациальный фактор

Как видно из табличных данных, приведенных в работе Т. Хаббарда и др. [561], в разнофациальных зонах на площади распространения карбонового пласта Upper Hance (ЮВ Кентукки) отмечаются аномалии Ва, превышающие 4000 г/т золы. Самая сильная аномалия (7100 г/т) зафиксирована в зоне озерно-болотной седиментации с кеннельскими углями – в пропластке-спутнике толщиной 6.1 см с зольностью 14.70 %. Однако, поскольку такие же аномалии (7000 г/т) отмечаются в зоне северного выклинивания пласта, в матовых клареновых углях с зольностью 5–11 %, то ясного фациального контроля содержаний Ва здесь не видно.

⁴¹ Подробнее об этом пласте см. разд. 1.1. «Литий», с. 19.

Эпигенетические процессы

В эпигенезе возможно проявление как термального, так и низкотемпературного (инфильтрационного) обогащения углей барием из подземных вод.

Гидротермальная минерализация

Эпигенетическое гидротермальное обогащение углей барием известно в карбоновых каменных углях Чехии [371] и Восточной Германии [631], но лучше всего изучено в СВ Англии, где долго добывали барит [440]. В этом регионе циклично построенная угленосная толща карбона содержит серию водоносных горизонтов с рассолами. Генетически они могут быть связаны с вышележащей толщей перми, сложенной чередованием доломитовых известняков с эвапоритами. Слои угленосной толщи падают на восток, погружаясь под уровень Северного моря, и в этом же направлении возрастает мощность перми, с несогласием перекрывающей угленосную толщу. Здесь расстояние между подошвой перми и верхним угольным пластом Хай Майн минимально, и прорывы в шахтах высокодебитных (до 5–40 л/с) рассолов стали уже серьезно осложнять добычу угля. Барий содержится во всех рассолах преимущественно хлоридно-натриевого состава в концентрации, иногда превышающей 1000 мг/л. По свидетельству У. Эдмундса, высокодебитные рассолы на некоторых шахтах вплоть до 1971 г. эксплуатировались на предмет извлечения из них бария. Предполагается, что отложение в трещинах углей и вмещающих пород $BaSO_4$ и $BaCO_3$ происходило при смешении рассолов с метеорными водами [440].

Обогащение барием юрских антрацитов Таджикистана связывают с эпигенетическим гидротермальным процессом, что косвенно подтверждается наличием в мезокайнозойской толще и в горном обрамлении Таджикской депрессии телетермальных альпийских рудопроявлений. В частности, недалеко от Назор-Айлоцкого месторождения известно гематит-баритовое проявление Дарай-Асбобак [46].

Гипергенез

В процессе гипергенеза угленосных толщ возможен и привнос Ва (фиксация его новообразованными гуминовыми кислотами), и вынос его при далеко зашедшем процессе окисления. Например, слабо окисленные бурые угли Майкюбенского бассейна в Казахстане весьма богаты барием (7600 г/т), тогда как в сильно окисленных содержание Ва значительно ниже (900 г/т) [35]. На Березовском месторождении Канско-Ачинского бассейна содержания Ва явственно нарастают по мере усиления окисленности углей, сопровождаемого ростом зольности и радиоактивности [44, с. 77]. Такая картина скорее всего указывает на привнос Ва в уголь вместе с золообразующими элементами и ураном (и сорбцию их новообразованными гуминовыми кислотами). Выветривание четырех угольных пластов Британской Колумбии (Канада) также сопровождается приростом зольности и содержания бария [513, р. 23, 25].

1.6.9. ПОВЕДЕНИЕ Ва ПРИ СЖИГАНИИ УГЛЕЙ

По сильно усредненным оценкам М.Я. Шпирта и др. для ТЭС России, вынос Ва в газовую + аэрозольную фазы из высокотемпературной зоны топki для слоевых (факельно-слоевых) топок (с коэффициентом шлакоудаления

0.8) составляет 18–20 % [302, с. 193]. Экспериментальные данные и термодинамические расчеты показывают, что при относительно низкотемпературном сжигании углей (1000–1200 °С) Ва конденсируется в зольном уносе в виде оксида ВаО, сульфата ВаSO₄ и силиката ВаSiO₃, а при высокотемпературном (1200–1600 °С) – только в виде последнего [302, с. 172]. Были оценены *усредненные коэффициенты обогащения Ва зольного уноса* (в сравнении с исходным углем) на ТЭС России. Они составляют 1.0–1.5 и 1.0–3.0 для режимов сжигания 900–1000 и > 1400 °С соответственно [302, с. 200]. Судя по этим данным, несмотря на литофильные свойства Ва, он все же может концентрироваться в некоторых уносах – и тем больше, чем выше температура сжигания. Считают, что при эффективности золоулавливания 97 %, атмосферный выброс Ва с уносом составит 3–5 и 3–10 % от его исходного содержания в угле для температур сжигания 900–1000 и > 1400 °С соответственно [302, с. 201].

Имеются довольно многочисленные данные о содержаниях Ва в зольных отходах угольных ТЭС, работающих в России [26, 104], Болгарии [792], Турции [382, 585–587, 691], Германии [381], Голландии [657], Испании [636, 714], Индии [531], Австралии [351], США [339, 389, 409, 496, 551, 644, 652, 718, 733, 752] и Бразилии [703].

Получены некоторые данные о гранулометрическом и фазовом распределении Ва в зольных уносах [409, 565, 791, 793]. Изучалось также выщелачивание Ва из зольных отходов, – как путем мониторинга золоотвалов ТЭС, так и в экспериментах [29, 64, 598, 737].

В общем, имеющиеся данные имеют удовлетворительную сопоставимость и показывают, что обогащение барием тонких фракций уносов хотя и происходит, но относительно невелико, и соответственно – нет опасности значительной твердофазной атмосферной эмиссии бария. Тем не менее, согласно обзору Л. Эри и др. [439, р. 203, 206], обобщивших значительную литературу (до 1990 г.), содержания Ва в зольных уносах и золошлаках (bottom ash) подвержены весьма сильным вариациям в зависимости от свойств углей, pH получаемых зольных отходов и от режима сжигания, и составляют соответственно, г/т: 1–13 800 и 110–9360.

Например, если усреднить данные о содержаниях Ва в зольных отходах сжигания карбонового угля пласта Dean, ЮВ Кентукки [644], то получим следующую картину, г/т:

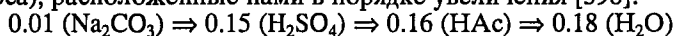
995 (зола исходного угля) ⇒ 892 (золошлаки) ⇒ 1000 (экономайзер) ⇒ 972 (уносы, уловленные в двухрядной серии из 8 механических сепараторов) ⇒ 1443 (уносы, уловленные в трехрядной серии из 6 электрофильтров).

Таким образом, Ва несколько накапливается только в самых тонких низкотемпературных уносах (< 150 °С). Неслучайность этого результата подтверждается очень надежными средними данными для ТЭС Голландии. По 16 сериям анализов, охвативших все нидерландские ТЭС с пылеугольной схемой сжигания наблюдается следующее распределение концентраций Ва в технологической цепочке [657], г/т:

1440 (зола исходного угля) ⇒ 1116 (золошлак) ⇒ 1438 (уносы с четырех полей электрофильтров, с медианным диаметром частиц от 22 до 3 мкм) ⇒ 2580 (эмитированный тончайший унос, три фракции с медианным диаметром от 3 до < 0.3 мкм).

Таким образом, барий несколько обедняет шлак и явно обогащает тонкие уносы, что доказывает его конденсацию из газовой фазы и частичную твердофазную эмиссию.

Согласно упомянутому обзору [439, р. 203, 206], очень изменчивы и данные водной экстракции Ва из уносов – выщелачиваемость (% от исходного содержания) и равновесная концентрация в водной вытяжке (мг/л), определяемая образованием наименее растворимых вторичных солей, например карбоната $\text{Ba}[\text{CO}_3]_2$: уносы – 0.2–0.9 % и 0.05–2.2 мг/л, золошлаки – 0.1–0.3 % и 0.005–0.4 мг/л. Судя по максимальным цифрам, в водную вытяжку может переходить не больше 1 % всего бария. Например, в долговременных экспериментах продолжительностью от 30 до 190 дней, выщелачивали 32 образца уносов ТЭС США. Около 1 кг уносов выщелачивали в промывном режиме (около 200 мл/день) в колонках объемом 2 л, деионизованной водой (pH = 5.7) и растворами соды (pH = 11.1), уксусной (pH = 2.9) и серной (pH = 1.2) кислот. Вычислены следующие медианные значения растворимости (в % от массы уноса), расположенные нами в порядке увеличения [598]:



Таким образом, барий практически не выщелачивается, очевидно потому, что находится в сульфатной форме (барит).

1.6.10. ВЫВОДЫ

1. Средние содержания Ва в бурых и каменных углях одинаковы, г/т: 150 ± 10 . Это значит, что в процессе угольного метаморфизма не происходит значительной его потери. Зола углей также сопоставимы по содержаниям Ва, г/т: 900 ± 70 и 980 ± 60 соответственно. Если принять кларк Ва в осадочных породах равным 410 г/т [68], то его золыный кларк в 2 раза превышает кларк осадочных пород, что указывает на умеренную углефилльность бария.

На фоне околосредних содержаний Ва имеются месторождения и даже целые бассейны, обогащенные им в 2–3 раза против среднего (например, Буреинский бассейн), или, наоборот, сильно обедненные (например, каменные угли Канады, Бразилии, Новой Зеландии).

2. Близость средних содержаний Ва в бурых и каменных углях маскирует несомненно происходивший вынос Ва из углей по мере метаморфизма. Однако в отличие от Са и Sr, вынесенный из углей $\text{Ba}_{\text{орг}}$ не теряется безвозвратно, а фиксируется в пределах пласта в различных минеральных формах – сорбированной, изоморфной и самостоятельной (барит, витерит).

3. Обогащение барием зол малозольных углей (иногда и витренов), сильные накопления в золе торфов и некоторых бурых углей, заметно превышающие его кларк в осадочных породах, наконец эксперименты по сорбции Ва гуминовыми кислотами – все это свидетельства органотропности бария, т. е. присутствия в углях виртуальной фракции $\text{Ba}_{\text{сорб}}$. Вполне вероятно также присутствие первично-растительной фракции $\text{Ba}_{\text{био}}$, так как золыный кларк Ва некоторых растений (возможных углеобразователей) довольно высок. В торфах и бурых углях эти фракции дают форму $\text{Ba}_{\text{орг}}$. Кроме нее, в углях обычно присутствует виртуальная фракция $\text{Ba}_{\text{тер}}$ в форме К-содержащих минералов (глин, полевых шпатов) и реже – фракция $\text{Ba}_{\text{конкр}}$ в виде аутигенного барита и витерита. Последнее, по-видимому, свойственно только бариеносным углям.

4. Обогащение углей барием может быть как син-, так и эпигенетическим.

Первое обязано присутствию в обрамлении палеоторфяников пород с повышенным кларком Ва (гранитоидов, сиенитов и некоторых литокласто-

вых граувакк) и субсинхронному кислому (или андезитовому) вулканизму. Теоретически возможно также влияние рудных накоплений Ва (эрозия баритовых месторождений).

В эпигенезе угли (чаще каменные) обогащаются барием из седиментационных хлоридных рассолов, связанных с эвапоритовыми толщами. Примером являются мощные накопления Ва, достигающие размеров рудных месторождений, в углях СВ Англии и меньшие баритопоявления в ряде других бассейнов.

Процессы гипергенного окисления углей обычно сопровождаются накоплением в них бария вследствие сорбции его из грунтовых вод новообразованными гуминовыми кислотами.

5. Барий в углях не представляет опасности при промышленном сжигании углей.

1.7. РАДИЙ

Этот ультраредкий элемент был обнаружен в углях Алабамы в 1913 г. – в годы всеобщего интереса к нему [343]. Содержания Ra составляли $0.03\text{--}0.37 \cdot 10^{-6}$ г/т [637]. В число самых первых входят исследования радиоактивности донецких и кузнецких углей [37, 38].

В зоне гипергенеза поведение Ra подобно поведению Са, но в гумидных ландшафтах он более подвижен, чем Са [196].

По данным для пресных вод 10 тропических и субтропических регионов (средняя минерализация 185 мг/л и pH = 6.4), общее среднее содержание Ra составляет 0.3 пкг/л при колебаниях средних от 0.1 (сухая саванна и степи) до 0.5 пкг/л (субтропические леса) [296, с. 73]. В болотных водах умеренно-влажного климата (средняя минерализация 89.5 мг/л и pH = 5.7) среднее содержание (кларк) радия по оценке С.Л. Шварцева составляет 0.05 пкг/л [296, с. 109].

В ураноносных лигнитах Дакоты был описан Ra-содержащий барит, очевидно, аутигенный [808] (цит. по: [471, р. 242]).

1.7.1. ОЦЕНКА КЛАРКА

Определения Ra в углях до сих пор единичны [355, 434]. Некоторые цифры, имеющие порядок от 10^{-9} до 10^{-7} г/т, были приведены в сводке Д. Свейна [768, р. 142–143]. В целом он принимает, что кларк Ra в углях должен находиться в интервале $(0.01\text{--}1) \cdot 10^{-6}$ г/т, что конечно, весьма неопределенно.

Грубо ориентировочную оценку кларка Ra в углях можно получить из выражения радиоактивного равновесия между ураном и радием: $Ra = 3.4 \cdot 10^{-7} \times U$. Если принять кларк урана в углях 2 г/т [329], то *кларк радия соответственно составит $0.7 \cdot 10^{-6}$ г/т.*

Может показаться, что такая оценка занижена, так как исходит из нулевого начального содержания Ra в углях, тогда как Ra независимо от U мог бы попасть в уголь и при почвенном питании растений-углеобразователей ($Ra_{\text{био}}$), и на торфяной или буроугольной стадии ($Ra_{\text{сорб}}$). Однако нужно учесть радиоактивность радия; вследствие его быстрого распада (период полураспада 1590 лет), даже в неогеновых углях почти не останется этого

«первичного» Ra, который практически нацело превратится в изотоп ^{206}Pb . Поэтому цифры радиевых аномалий в углях, как, например, для польского месторождения Межко (5600×10^{-6} г/т Ra) [577] характерны только для ураноносных углей.

1.7.2. ВИРТУАЛЬНЫЕ ФРАКЦИИ И МОДАЛЬНЫЕ ФОРМЫ

Оценка соотношения концентраций виртуальных фракций $\text{Ra}_{\text{тер}}:\text{Ra}_{\text{сорб}}$ для двух пластов каменных углей Воркутинского месторождения дала соотношения 1:4 и 1:1.2 [225]. Это означает, что в малозольных углях вклад виртуальной фракции $\text{Ra}_{\text{сорб}}$ (или соответствующей ей формы $\text{Ra}_{\text{орг}}$) мог бы стать соизмеримым с вкладом $\text{Ra}_{\text{тер}}$ (или соответствующей ей формы $\text{Ra}_{\text{мин}}$).

Образование формы $\text{Ra}_{\text{сорб}}$ по аналогии с Ca, Sr, Ba вполне реально. Эксперименты Н.А. Титаевой показали, что в отличие от Ca, в торфе Ra связан не с гуминовыми кислотами, а с нерастворимыми в щелочи гуминами, что означает прочную связь Ra с торфяным ОВ [266].

1.7.3. ПОВЕДЕНИЕ Ra ПРИ СЖИГАНИИ УГЛЕЙ

В типичном зольном уносе, улавливаемом на ТЭЦ в Восточном Теннесси, сжигающей каменные угли Аппалачского бассейна, содержится в среднем 185 мБк/г Ra [496]. Эта активность соответствует $\sim 5 \cdot 10^{-6}$ г/т Ra ($5 \cdot 10^{-12}$ г/г)⁴². Получается, что по сравнению с оценкой кларка радия в углях, унос содержит Ra примерно на порядок больше. Такое содержание согласуется с простым пересчетом содержаний Ra с угля на золу, если принять зольность угля около 10 %. Поэтому (и по аналогии с Ba) можно думать, что при сжигании углей не происходит дифференциации радия между шлаком и уносом.

1.7.4. КРАТКИЕ ВЫВОДЫ

Итак, содержания Ra в углях почти неизвестны. Ориентировочная оценка по урану составляет $7 \cdot 10^{-7}$ г/т, что в общем согласуется с немногими определениями радия в углях. Аналогии с Ca и Ba и некоторые косвенные соображения указывают на возможность присутствия в углях формы $\text{Ra}_{\text{орг}}$. Учитывая факты накопления Ra в хлоридных рассолах, можно допустить возможность эпигенетического обогащения им углей. Однако такие процессы должны быть очень недавними вследствие быстрого радиоактивного распада Ra. Поэтому никакие древние накопления Ra в углях сохраняться не могут. Свидетельством былого накопления Ra возможно окажутся изотопные аномалии Pb в углях, но этот вопрос совершенно не исследован.

При сжигании углей радий не должен селективно обогащать уносы или эмитироваться в атмосферу.

⁴² Формула для пересчета активности (Q, в кюри) в массу (M, в г) выглядит так:

$M = 2.8 \cdot 10^{-6} \text{ АТQ}$, где А – атомная масса элемента, Т – период полураспада в годах.

1 Бк = $0.27 \cdot 10^{-10}$ Ки, 1 мБк = $0.27 \cdot 10^{-13}$ Ки. Подставляя соответствующие величины (Т для ^{226}Ra равен 1590), получим массу (г), равную $\sim 5 \cdot 10^{-12}$ г.

2.1. БЕРИЛЛИЙ

Первооткрывателем Be в углях был В. Гольдшмидт. В 1932 г. им были опубликованы первые цифры содержаний Be в углях, дополненные в 1935 г. [504, 509]. Среднее содержание Be в золах 17 углей Англии, Германии и Шпицбергена по этим первым анализам было оценено очень высокой цифрой – 0.03 %, а максимальное – 0.1 %, что в сотни раз превосходит кларк Be в литосфере. Однако уже в 1936 г. В.А. Зильберминц и А.К. Русанов провели обследование углей СССР на Be по коллекции, состоящей более чем из 600 образцов [94]. Это исследование подтвердило широкую встречаемость Be в углях, но одновременно показало, что оценки В. Гольдшмидта чрезвычайно завышены и отнюдь не могут считаться типичными для углей.

Наиболее современный очерк геохимии Be в углях опубликован в монографии [328, с. 63–82]. Ниже приведены основные выводы.

1. Средние содержания Be в бурых и каменных углях мира близки и составляют 1.2 ± 0.1 и 2.0 ± 0.1 г/т соответственно. Золы каменных углей в среднем богаче Be, чем золы бурых: 12 ± 1 и 6.7 ± 0.5 г/т соответственно. Если принять кларк Be в осадочных породах равным 1.9 г/т [68], то зольный КК составит $9.4/1.9 = 4.9$, что указывает на его углефилльность. На фоне околокларковых содержаний Be имеются месторождения и даже целые угленосные площади, обогащенные Be до уровня 100 г/т золы и даже больше. В малозольных концентратах каменных углей США, ФРГ и Бельгии содержания Be достигают 1000–2400 г/т золы, а в юрских углях Венгрии – до 6000 г/т золы.

Согласно российскому нормативу 1996 г., промышленный интерес представляют содержания Be, всего в 2–3 раза превышающие его угольный и зольный кларки: 5 г/т угля и 20 г/т золы [89, с. 14]. Однако по современной оценке, учитывающей экономическую конъюнктуру, угли представляют промышленный интерес лишь при содержаниях Be не ниже 300 г/т золы [245].

2. При околокларковых содержаниях Be его максимум обычно наблюдается в углях с зольностью 20–40 % или больше. Тяготение Be к витреновому веществу угля может осложнять эту закономерность, и тогда малозольные угли окажутся богаче бериллием, чем высокзолые. Фюзеновые

¹ Отмеченное одной звездочкой рассмотрено в монографии «Токсичные элементы-примеси в углях» [328], двумя звездочками – в монографии «Германий в углях» [321].

компоненты углей обеднены Ве по сравнению с рядовыми углями. При фоновых содержаниях долевые вклады его форм $Be_{орг}$ и $Be_{мин}$ соизмеримы, но при повышенных – обычно доминирует форма $Be_{орг}$.

3. Экспериментальные данные подтверждают высокую органомфильность Ве, они свидетельствуют о том, что торфяное и бурогольное ОВ способны связывать в кислой среде из природных вод значительное количество Ве в катионной форме. Однако в околонеutralных и щелочных средах амфотерный Ве должен образовывать анионы. Пока не очень понятно, как они могут связываться гумусовым ОВ, возможно, что по аналогии с фосфатом (см. разд. 4.2. «Фосфор») они поглощаются не ОВ, и НОВ углей. Тем не менее способность Ве формировать растворимые фульватные комплексы может приводить к выносу Ве из углей.

4. В вертикальном профиле угольных пластов отмечается, по меньшей мере, два типа распределения Ве: а) германиевый, т. е. с обогащением контактовых зон и б) с обеднением контактовых зон. Вполне вероятно, что Ве может выноситься из контактных зон вследствие десорбции, вероятно, на стадии диагенеза. Можно предполагать, что характер профиля должен зависеть от типа околуюгольной породы (песчаного или глинистого), определявшего рН среды в диагенезе, однако этот вопрос не изучен.

5. На площади угольных бассейнов обнаруживается зональное распределение Ве с относительным накоплением его в периферических частях бассейнов, приближенных к областям сноса в период угленакопления. Такое распределение кларкового Ве указывает на его сингенетичность.

6. Не выявлено четких закономерностей связи содержаний Ве с метаморфическими и гипергенными изменениями углей. По аналогии с таким органомфильным элементом, как Се, можно ожидать снижения содержания Ве в углях по мере метаморфизма; при гипергенном изменении углей возможен как привнос, так и вынос Ве.

7. Формирование аномально-бериллиеносных углей могло быть как син-, так и эпигенетическим.

Сингенетическое обогащение могло быть гидрогенным – вследствие поступления в углеобразующий торфяник бериллиеносных вод, либо кластогенным – при питании торфяников бериллиеносной кластикой (терригенной или вулканогенной). Поскольку повышенные концентрации Ве характерны для термальных углекислых вод, то гидрогенное накопление Ве связано с вулканизмом, субсинхронным торфонакоплению. Терригенным источником Ве-носной кластики могли служить кислые и щелочные породы, например, альбитизированные граниты и нефелиновые сиениты. Примером такого (?) обогащения, по-видимому, могут служить юрские угли бассейна Мечек в Венгрии.

Эпигенетическое обогащение происходит при воздействии бериллиеносных вод на погребенные торфяники или пласты бурого угля. Примером являются бурые угли Соколовского бассейна в Чехии, обогащение которых происходило из обогащенных Ве подземных вод, дренирующих гранитный массив.

8. Атмосферная эмиссия Ве сильно зависит от режима сжигания и при высокотемпературном режиме может быть опасной для окружающей среды, в особенности, если в исходных углях доминировала форма $Be_{орг}$.

Некоторые новые данные

За период подготовки и публикации очерка «Бериллий» [328], нам стали доступны дополнительные данные о содержаниях Ве в молодых бурых углях (возможно, в угольных включениях?) Западной Сибири [299, с. 672], в меловых бурых углях Жиганского месторождения Ленского бассейна [245] и на Сыллахском месторождении – Южно-Якутского бассейна [297, с. 131]; в германиеносных бурых углях Павловского месторождения Приморья [245, с. 505]; в верхнемиоценовых лигнитах Греции [699, р. 264–266]; в углях Китая [557, р. 45; 559, 834, р. 55–56]; в карбоновом угле Индианы, США [652], а также о поведении бериллия при сжигании на ТЭС углей Бразилии [703, р. 5] и при коксовании польских углей [831, р. 1286].

В частности, в германиеносных углях на участке «Спецугли» Павловского месторождения содержания Ве достигают 100–200 г/т угля и 500–900 г/т золы [245, с. 505].

2.2. СКАНДИЙ

В золе углей скандий был обнаружен в 1931 г. [511]. Вскоре Е. Тило нашел 65 г/т Sc в золе пласта Ярл в Северном Стаффордшире [776]. Этот анализ и около десятка других, сделанных Гольдшмидтом и Петерсом, дали в среднем для углей Англии и Германии около 90 г/т золы Sc, что почти на порядок выше кларка Sc в осадочных породах [510].

Изученность Sc в углях сравнительно невысока, так как аналитический порог массовых эмиссионных спектрографических анализов золы углей (0.001–0.003 %) превышает содержание Sc во многих золах.

Цифры содержаний Sc можно найти в работах по углям: Австралии [380, 407, 464, 602, 734, 767, 770], Англии [543, 803], Бельгии [365], Болгарии [84, 170, 613], Бразилии [359], Венгрии [413], Германии [381, 510, 539, 731], Канады [513, 514, 523, 580, 620, 626, 677], Китая [398, 765], Колумбии [725], Нигерии [529, 674], Н. Зеландии [486, 709], Польши [778], США [340, 500, 536, 772, 807, 838], России [7, 70, 143, 318, 335;], Чехии и Словакии [374, 596], Турции [341, 348], Швейцарии [564], Швеции [385], ЮАР [532, 816].

Непосредственно скандию в углях посвящены работы русских авторов [7, 30, 31, 66, 70, 143, 163, 335, с. 168–172], а также Д. Свейна [767]² – автора известной сводки по элементам-примесям углей [768].

2.2.1. ПРОБЛЕМА АНАЛИЗА

Казалось бы, тугоплавкость оксида скандия Sc_2O_3 ($T_{пл}$ 2300 °C) дает гарантию от потери скандия при озолении. Оказалось, однако, что это не так, и при обычном высокотемпературном озолении (750–850 °C) происходят существенные потери скандия. В литературе сообщалось о потере Sc при озолении скандиеносных углей Ленского бассейна [143], а также при промышленном сжигании даже бедных скандием углей Восточного Донбасса. Томские геологи впервые провели специальное исследование потерь Sc при озолении (чему ранее не придавали серьезного значения). Оказалось, что

² И конечно, Д. Свейн заблуждается, называя среди работ по скандию только одну свою [767]. Еще один пример пагубности языкового барьера (см. об этом в [324, с. 14]).

расчетные содержания Sc, полученные путем пересчета инструментальных нейтронно-активационных анализов (ИНАА) на золу – неизменно были заметно выше, чем аналитически определенные в высокотемпературной золе. Для Минусинских углей потери Sc при стандартном высокотемпературном озолении составляют в среднем 40 %, находясь в интервале от 13 до 80 % [7, с. 221]. Химическая природа потерь скандия неизвестна. Можно предположить, что при нагревании улетучиваются какие-то соединения Sc с органическим веществом (форма Sc_{орг}).

Это значит, что благонадежными можно считать цифры содержания Sc, полученные только двумя способами: а) непосредственным анализом угля без озоления, например, методом ИНАА; б) пересчетом Sc с золы на уголь – но лишь при условии, что озоление было специальным, применяемым при анализе углей на редкие элементы (т. е. при температуре 550 °С и с доступом воздуха в муфельную печь).

2.2.2. ОСОБЕННОСТИ ГЕОХИМИИ СКАНДИЯ В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА

В водах зоны гипергенеза скандия очень мало, вероятно не более 1 мкг/л. Считают, что это вызвано низкой растворимостью гидроокиси Sc и значительным поглощением его на природных сорбентах [292]. В кислых хлоридных гидротермах вулканических областей находили до 0.3 мг/кг Sc, а в сульфатных – на порядок меньше [18]. В шахтных водах Кизеловского бассейна, где глубина разработки углей достигла метановой зоны (ниже 400–800 м) содержание Sc составляет 58 мкг/л, что является уже кондиционным для промышленного извлечения. Подсчитано, что при 50 %-ном извлечении в год можно получить из сливных шахтных вод 226 кг Sc [270].

Скандий не является биофильным элементом, хотя в печати промелькнуло сообщение о возможном участии Sc в ферментативных окислительно-восстановительных реакциях в растениях [72]. В сухом тотальном планктоне содержится 0.07 г/т Sc, что дает высокий КБП – $1.5 \cdot 10^3$ [330, с. 11], что, впрочем, может объясняться и тем, что кларк Sc для морской воды занижен ($4 \cdot 10^{-5}$ г/т). В черных сланцах содержится 11–12 г/т Sc [330, с. 50], в почвах – 9 [768, р. 185], в золах печеночников и плауновых в среднем 10 г/т [740].

Скандий в торфах

В торфах бывшего СССР содержится в среднем 0.3 г/т Sc [302, с. 124], а в низинных торфах Европейской России – больше, в среднем около 1 г/т Sc [139], что дает около 5 г/т золы. О возможной миграции Sc в средах со свободными гуминовыми кислотами может свидетельствовать вынос его при выветривании юрских бурых углей Майкюбенского месторождения в Казахстане [35]. В торфах юга Западной Сибири в среднем по 2251 анализам содержится 12 г/т Sc [160], по-видимому, на золу. В малозольных ($A^d \sim 3.3$ %) верховых торфах месторождения Чистое (Томская область) по пяти технологическим пробам определено от 0.25 до 0.88 г/т Sc [25, с. 171]. В поверхностных слоях одного из греческих межгорных торфяников содержания Sc составляют 2.9–11.8 г/т золы [584, р. 1479]; при средней зольности 34.3 % это дает в среднем 9.5 г/т золы³. Все эти цифры свидетельствуют о возможности сингенетического накопления скандия в углях – на торфяной стадии.

³ Наши расчеты.

Таблица 16

Средние содержания золы (числитель, %) и Sc (знаменатель, г/т) в растениях и торфах Большого Васюганского болота
(составлено по данным В.К. Бернатовиса и др., 2002 г. [24, с. 209–212])

| Материал | Тип торфяников | | | Среднее* |
|-------------|----------------|------------|------------|-----------|
| | Верховой | Переходный | Низинный | |
| Деревья | 2.03/0.19 | 2.02/0.16 | 2.51/0.15 | 2.19/0.17 |
| Кустарнички | 2.51/0.18 | 2.15/0.17 | 6.17/0.21 | 3.61/0.19 |
| Травы | 7.40/0.18 | 6.18/0.16 | 12.27/0.18 | 8.62/0.17 |
| Мхи | 3.17/0.34 | 3.45/0.25 | 9.78/0.67 | 5.44/0.42 |
| Торф | 2.95/0.27 | 6.20/0.78 | 8.30/0.41 | 5.82/0.49 |

* Наш расчет.

В табл. 16 сведены данные о содержаниях Sc в растительности и торфах Большого Васюганского болота⁴.

Как видно, содержания Sc в растительности не зависят ни от таксономической принадлежности, ни от их типа питания. Содержания Sc в верховом торфе такие же, как в растительности, а в других типах – лишь незначительно выше (за счет добавки глинистой примеси?). Такой вывод важен для угольной геохимии; *можно предположить, что в малозольных углях с низкими содержаниями Sc (где можно пренебречь вкладом Sc в составе глинистого вещества) значительная его доля представлена первично биогенной фракцией растительной золы – Sc_{био}*.

2.2.3. ОЦЕНКИ УГОЛЬНЫХ КЛАРКОВ

Вычисленные в 1985 г. кларки Sc в углях составляли 2.0 ± 0.4 и 3.0 ± 0.2 , а для зол 15 ± 2 и 20 ± 2 г/т соответственно для бурых и каменных углей [331, с. 20].

Большинство оценок средних содержаний Sc для крупных территорий несколько выше наших кларков – 1985. Например, среднее для углей США – 4.2 г/т [470], для Австралии – 4 г/т [768, р. 149]. Среднее геометрическое содержание Sc в 137 китайских углях составляет 4.6 (0.12–18.3) г/т [723]. По данным 1171 анализов ближе не охарактеризованных китайских углей, фоновые содержания Sc находятся в интервале от 1 до 12 г/т, при среднем арифметическом 4 г/т [557].

В 15 товарных каменных углях Великобритании, представляющих 13 месторождений, среднее содержание Sc составляет 6.0 г/т, при колебаниях от 3.1 до 8.6 г/т. Для пяти товарных каменных углей ФРГ, сжигаемых на ТЭС, эти цифры равны соответственно 4.0 и 2.6–5.8 г/т [503]. Однако фоновое содержание скандия в углях бывшего СССР В.Р. Клер оценивал значительно более низкой цифрой – 1.8 г/т [117, с. 68].

В 2000 г. сибирские геохимики заново оценили кларк Sc, учтя данные по более чем 40 угольным бассейнам и месторождениям мира. Они получили модальное, медианное и среднее арифметическое со-

⁴ См. разд. 1.3. «Цезий», с. 24.

Таблица 17

Содержание Sc в товарных углях, сжигаемых на ТЭС в странах ЕС
(составлено по данным Е. Саббиони и др., 1983 г. [731])

| Страна добычи угля | Число проб | Содержание Sc, г/т: среднее (от – до) |
|--------------------|------------|---------------------------------------|
| Великобритания | 15 | 5.9 (3.1–8.6) |
| ФРГ | 5 | 3.9 (2.6–5.8) |
| Франция | 1 | 5.3 |
| Бельгия | 1 | 7.5 |
| Чехия | 1 | 1.3 |
| Польша | 2 | 3.7 (3.4–4.0) |
| ЮАР | 2 | 5.6 (4.2–7.4) |

держания Sc соответственно 2–4, 3.5 и 3.6 г/т угля. Кларк Sc (среднее геометрическое по 2895 анализам) для бурых углей мира, согласно оценке В. Боушки и И. Пешака [374], составляет 1.8 г/т, но среднее для миоценовых лигнитов Северо-Богемского бассейна (56 анализов) у них получилось гораздо выше – 5.0 г/т.

Товарные энергетические угли, сжигаемые на ТЭС в странах ЕС (в том числе импортируемые из Чехии, Польши и ЮАР), содержат Sc в средней концентрации от 1.3 г/т (чешские угли, импортируемые в ФРГ) до 7.5 г/т (бельгийские угли) [731] (табл. 17).

2.2.4. НОВЫЕ ОЦЕНКИ

Новый расчет кларков Sc, выполненный М.П. Кетрис в 2004 г., показал, что подключение к оценке большого количества новых анализов по ранее слабо изученным (или вовсе не изученным) углям привело к следующим результатам (рис. 14):

бурые угли (73 выборки, около 40.4 тыс. анализов): 4.1 ± 0.2 (уголь) и 23 ± 1 (зола);

каменные угли (112 выборок, около 118.2 тыс. анализов): 3.7 ± 0.2 (уголь) и 24 ± 1 (зола).

Таким образом, кларк Sc в бурых углях увеличился вдвое ($2.0 \pm 0.4 \Rightarrow 4.1 \pm 0.2$ г/т), а в каменных – также вырос, но незначительно ($3.0 \pm 0.2 \Rightarrow 3.7 \pm 0.2$). Повысился и средний зольный кларк ($17 \Rightarrow 23$ г/т), хотя зольный кларк каменных углей почти не изменился. Судя по этим данным, между бурыми и каменными углями нет систематического различия по содержаниям скандия.

Коэффициент углефилльности

В знаменитой итоговой лекции В. Гольдшмидта, прочтенной 17 марта 1937 г. в Лондонском химическом обществе, был определен коэффициент обогащения скандием «богатых» зол углей (со средним содержанием Sc 60 г/т) равный 12 – в сравнении с кларком земной коры, который тогда принимался равным 5 г/т [505]. Хотя специально подобранные Гольдшмидтом цифры для «богатых зол» нельзя напрямую сравнивать с полученными на большом материале современными зольными кларками, заметим, что эта первая оценка коэффициента углефилльности Sc была сильно завышена. Принимая кларк Sc в осадочных породах 9.6 г/т [68] и общий зольный кларк Sc 23 г/т, получим значение зольного КК Sc (коэффициента углефилльности) равное $23/9.6 = 2.4$. Таким образом, на уровне мировых угольных кларков скандий аттестуется как умеренно углефилльный элемент.

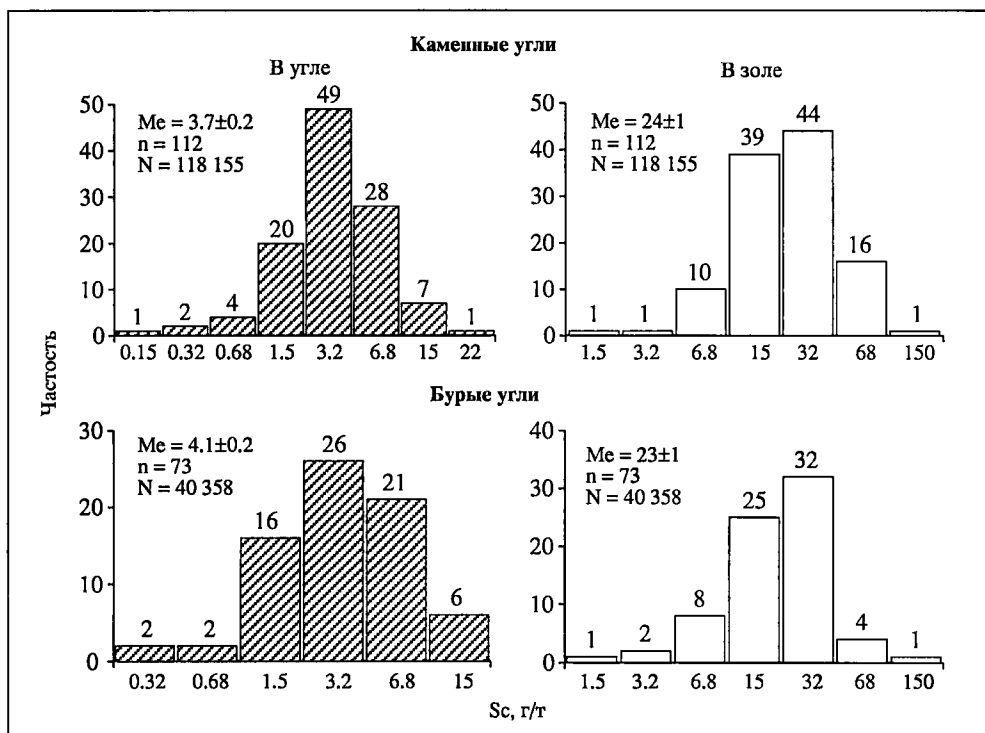


Рис. 14. Частотное распределение Sc в углях мира.
N – число анализов, n – число выборок, Me – медианное содержание

Для Кузбасса, при средних содержаниях Sc в золе 27.1 г/т и в угле вмещающих породах 11 г/т, зольный КК Sc равен 2.5 [6]. Эта оценка региональной углефилльности Sc выше мировой, и как мы увидим далее – не случайно. Как недавно выяснилось, Минусинский бассейн также отличается повышенным геохимическим фоном скандия. Здесь среднее содержание Sc в золах карбоновых и пермских углей составляет 51 г/т, а во вмещающих породах (133 анализа) – 21 г/т [9]. Впрочем, расчет по трем месторождениям (17.8, 18.8 и 20.3 г/т) дает несколько меньшую цифру – 19 г/т. С использованием именно этого породного фона, расчет коэффициента углефилльности, как и для Кузбасса, дает повышенное значение регионального коэффициента углефилльности – 2.5.

2.2.5. НЕКОТОРЫЕ СКАНДИЕНОСНЫЕ УГЛИ

Известны угли с повышенными средними содержаниями Sc, в 3–4 раза превышающими кларковые. Еще из книги А.З. Юровского [335] были известны скандиеносные угли СССР: нижекарбоновые подмосковные и кизеловские, пермские кузнецкие и минусинские, триасовые челябинские, нижнемеловые приморские, из казахстанских – богумбаевские и экибастузские, угли Грузии (Тквибули). В числе зарубежных углей – некоторые венгерские, в США – некоторые угли Аппалачей и Южной Дакоты, и ряд углей Австралии.

Россия – разные угли

Согласно российскому нормативу 1996 г., в качестве «минимального содержания, определяющего возможную промышленную значимость товарных энергетических углей», принято содержание Sc 10 г/т угля и 50 г/т золы [89, с. 14]. Однако согласно новой оценке [245], угли представляют промышленный интерес только при содержании Sc не ниже 100 г/т золы. Тем не менее в целом ряде месторождений содержания Sc превышают и этот норматив.

По выборке 312 проб, среднее содержание Sc в каменных углях и антрацитах Восточного Донбасса составило 3.6 г/т. На этом фоне выделяются угли Изваринской антиклинали на севере территории со средним (по 47 пробам) 7.0 г/т. Здесь Ф.Ф. Таранушич выделяет «редкометалльный блок», в котором вышефоновое накопление элементов-примесей связано с наложенными гидротермальными процессами, причем *«обнаруживает отчетливую связь с надвигом, ограничивающим этот блок с севера»* [265]. Заметим, что в отношении скандия такая трактовка кажется нам довольно сомнительной.

В Кизеловском бассейне, в углистых песчаниках, вмещающих полутораметровый (не названный) угольный пласт, методом ICP-MS была зафиксирована аномалия Sc – 18 г/т [271], что представляет интерес как указание на повышенный геохимический фон Sc в кизеловских углях.

Как отмечает А.Н. Сухоруков, в юрских углях Ивдельско-Тагильской зоны Урала отмечены повышенные содержания Sc на уровне 5–15 г/т [262]. Никакой дополнительной информации не приведено.

В Западной Сибири, на Наумовском участке Таловского месторождения (30 км севернее г. Томска) залегает верхнепалеогеновый угольный пласт средней мощностью 3.6 м (от 1 до 7 м) со средней зольностью 34 % (от 18 до 60 %, в зависимости от обилия породных прослоев). Сообщается, что содержание Sc составляет 23 г/т (вероятно, максимальное, и, по-видимому, на уголь?) (данные С.И. Арбузова, см. [334, с. 557]). По данным томских геологов, в палеогеновых лигнитах юрковской и верхних слоев сымской свит Западно-Сибирского бассейна содержание Sc достигает 700 г/т [13].

В пермских антрацитах Таймырского бассейна средние содержания Sc в метаантрацитах повышены и составляют 30.5 г/т (максимальные – до 500 г/т, что вызывает большое сомнение, хотя такая же цифра приведена и в публикации томских геологов [13]). В угольных графитах Sc существенно меньше, соответствующие цифры составляют 20.1 и 50 г/т [58, с. 214–215].

На Березовском месторождении Канско-Ачинского бассейна, в верхней пачке пласта 1 содержание Sc достигает 230 г/т или 870 г/т в пересчете на золу. На Переяславском месторождении в золе маломощного (0.5 м) сажистого угля – спутника основного рабочего пласта, установлено 100–300 г/т Sc в ассоциации с Y и Zr [13]. В золах юрских углей Бородинского разреза содержание скандия достигает 100–200 г/т, что считают уже кондиционным для промышленного извлечения. На Ирша-Бородинском месторождении содержание Sc в золе пласта Мощный достигает 200 г/т, а в золе сажистого маломощного пласта-спутника на Переяславском месторождении – 300 г/т. Указывается на «такие же аномалии» в прикровлевой пачке пласта, разрабатываемого в Канском разрезе [12, с. 138].

В связи с этим была разработана технологическая схема экстракции ScCl_3 трибутилфосфатом из солянокислого раствора золы с

pH 0.3–1.0. При трехступенчатой противоточной экстракции извлечение Sc достигало 90 % [148]. Вместе с тем солянокислая технология связана с большими расходами кислоты и высокими затратами на утилизацию растворов. Поэтому была предложена альтернативная схема так называемого экстракционного извлечения Sc из зол бурых углей Бородинского разреза, содержащих в среднем 30–50 г/т Sc, с помощью катионита КУ-2-8 в H-форме [194].

В Кузбассе, в углях усятской свиты балахонской серии P_1 (Араличевский угленосный р-н) отмечено накопление скандия вместе с РЗЭ, ураном и торием. При средней зольности углей (четыре пласта) около 13 %, в них определен Sc в среднем 6.5 г/т угля и 25.3 г/т золы, а в пласте II с зольностью 16 % – соответственно 8.2 и 30.8 г/т. В отдельных пробах содержание Sc превышает 100 г/т золы [11, с. 69–71].

В Минусинском бассейне, в карбон-пермских углях Черногорского месторождения еще в конце 1950-х – начале 1960-х гг., при массовой ревизии угольных бассейнов СССР на германий, были обнаружены аномальные содержания Sc – до 0.06 % на золу. Эти скандиеносные угли были впоследствии изучены А.З. Юровским, установившим, что их можно обогатить по Sc путем фракционирования по плотности [335]. Согласно новейшей оценке томских геологов, среднее содержание Sc в Минусинских каменных углях составляет 9.2 г/т, что *«более чем в три раза выше кларковых значений для углей мира... и несравненно выше средних значений для углей СССР»* [7, с. 218]. И хотя экстремальные цифры содержания Sc не подтвердились, все же в ряде пластов были зафиксированы содержания Sc на уровне 95–175 г/т золы (а в легких фракциях – до 400 г/т золы). *«В основном это мало-мощные и малозольные пласты, сформированные в стабильной тектонической обстановке в условиях слабопроточных или застойных водоемов»*. По последним данным (367 анализов), средние содержания Sc в трех месторождениях карбоновых и пермских каменных углей Минусинского бассейна явно повышены и составляют 7.2 г/т (Бейское месторождение, $n = 57$), 9.2 г/т (Изыхское, $n = 103$) и 9.5 г/т (Черногорское, $n = 207$). Наибольшая аномалия Sc, отмеченная в золе угля в пласте Двухаршинный, составляет 700 г/т или 24.4 г/т угля [9]. В угле наибольшее содержание достигает 30.4 г/т (пласт Малый), что в пересчете на золу составляет 320 г/т.

В Улугхемском бассейне Республики Тыва, в скважинах, вскрывших пласт Улуг на Восточной угленосной площади, содержание Sc достигает 20 г/т при среднем 3.9 [278, с. 318].

Имеются неконкретные указания о повышенной концентрации Sc в золошлаковых отходах от сжигания юрских углей Тулунского разреза Иркутского бассейна [12, с. 142]. В юрских бурых углях Азейского месторождения содержание Sc в отдельных пробах достигает 30 г/т угля и ~ 150 г/т золы [143, с. 74].

В Ленском бассейне Якутии, на Жиганском месторождении зрелых бурых углей, в сборной пробе (составленной из 14 проб, взятых из четырех пластов) с зольностью 13.7 %, было определено 9.4 г/т Sc (в угле) и 68 г/т Sc (в золе). В секционной пробе, отобранной из пласта 21 мощностью 2 м, в интервале 0.4–0.6 м от его подошвы, было определено 18.1 г/т Sc (в угле) и 90.3 г/т Sc (в золе) [245].

В ряде проб миоценовых бурых углей на Сергеевском месторождении (Амуро-Зейский район) отмечены *«повышенные концентрации ... скандия»*, которые, как полагают, *«промышленного интереса ... не представляют»* [201, с. 326]. К сожалению, никаких конкрет-

ных данных не сообщается. Аналогично не входя в детали сообщают, что в разновозрастных углях Тыгдинского месторождения «по отдельным пробам отмечаются повышенные концентрации ... скандия» [201, с. 341]. Высокие концентрации скандия установлены в некоторых металлоносных углях Приморья, обогащенных также германием и (или) РЗЭ, а именно, на Нижне-Бикинском (10–30 г/т угля и 40–90 г/т золы) и Реттиховском месторождениях (10–30 г/т угля и 30–260 г/т золы) [245, с. 505].

Таджикистан: юрские антрациты

В малозольных ($A^d = 3.2\%$) юрских антрацитах Назар-Айлоковского месторождения установлена заметная концентрация Sc – в среднем по восьми пробам 119 и максимально до 415 г/т золы [46].

Болгария: неогеновые бурые угли

Повышенными содержаниями Sc выделяются угли Софийского бассейна: 42.2 г/т угля и 197.4 г/т золы [612, р. 82].

Венгрия: юрские каменные угли

Среднее содержание Sc в золах углей месторождения Зобак-Камбо, бассейн Мечек, близко к 70 г/т [413].

Китай: верхнепермские каменные угли

На западе китайской провинции Гуйчжоу из десятков пластов на 10 угольных месторождениях была взята 71 среднепластовая бороздовая пробы. По сравнению с геохимическим фоном для китайских углей, средне-геометрическое содержание Sc здесь повышено и составляет 5.5 г/т при колебаниях от 1.8 до 23 г/т. Максимум зафиксирован в пласте № 7 на месторождении Luizhi, в угле с $A^d = 45.15\%$ и $S_{\text{tot}} = 8.64\%$ [417].

Сильно повышено среднее содержание Sc в сернистых углях автономного региона Guangxi в южном Китае: по четырем пластам (4 пластовых и 11 секционных проб) из четырех действующих шахт – 27 г/т. Максимальное содержание – 38 и 221 г/т в пересчете на золу⁵ – отмечено в шахте Suhe, в пласте № 4 мощностью 1.3 м – в его средней секции длиной 0.7 м, с зольностью 17.2 % и $S_{\text{общ}} 5.5\%$ [832].

Австралия: мезозойские каменные угли

В 1960-е годы все австралийские угли (90 пластов и более 500 пластовых и секционных проб) были обследованы на содержание скандия. На фоне околосларковых средних для пермских каменных углей Квинсленда и Нового Южного Уэльса (2–4 г/т Sc) отчетливо выделялись мезозойские каменные угли Квинсленда – триасовые (месторождение West Moreton) и юрские (месторождение Rosewood–Walloon) (табл. 18).

Высокие содержания скандия в золе витренгов указывают на присутствие в углях формы $Sc_{\text{орг}}$.

США – карбоновые каменные угли

В маломощном (< 0.5 м) и малозольном ($A^d < 6\%$) пласте Амос (СЗ Кентукки, Иллинойский бассейн) фоновое содержание Sc по данным девяти анализов составляет 2–8 г/т. Однако, вследствие весьма низкой зольности угля, пересчет на золу дает в четырех пробах повышенные содержания Sc в диапазоне 140–560 г/т. Максимальное содержание зафиксировано в припочвенной секции длиной 8.2 см, с зольностью 1.50 %. Заметим, что зола этой секции обогащена также не

⁵ Наш пересчет.

Таблица 18

Повышенные содержания скандия в австралийских углях
(составлено по данным австралийской C.S.I.R.O., 1964 г. [734])

| Материал | Число пластов | Число проб | A ^d , %* | Sc в золе, г/т | Sc в угле, г/т |
|------------------|------------------|---------------|---------------------|----------------|----------------|
| West Moreton | | | | | |
| Угли | 12 | 24 | 25.0 | 60 (30–150) | 15 (7–30) |
| Витрены | | 27 | 2.9 | 350 (100–600) | 10 (4–20) |
| Rosewood–Walloon | | | | | |
| Угли | 2 | 7 | 20.0 | 35 (25–40) | 7 (5–8) |
| Витрены | | | 4.0 | 150 (60–300) | 6 (2–10) |

* Наша оценка.

только литофилами (B, Zr, Ga, Ge, Nb), но и сульфо- и сидерофилами (Co, Ni, Sb, V) [554, p. 39–40].

2.2.6. УГОЛЬНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ

В среднем по девяти выборкам (860 анализов) золы угольных включений содержат 32 ± 8 г/т Sc [311, с. 106], что в полтора раза выше золного кларка Sc для углей в пластах. В золе лигнитизированной древесины, захороненной в плиоценовых галечниках вскрыши Павловского бурогоугольного месторождения в Приморье, в среднем по анализам 12 образцов определено 112 г/т Sc, а максимальное содержание достигает 345 г/т [254].

Все же в целом скандий не является элементом, характерным для угольных включений (в отличие, например, от Ge или V). Например, зола углефицированной древесины в олигоценовых туфах (д. Тополово, Восточные Родопы, Болгария) [456] содержит в среднем всего около 12 г/т Sc. На болгарском олигоценовом месторождении Волче Поле во включениях с железистой золой скандия больше, чем в пластовом витрене, а в других – меньше [456]⁶. В этом можно видеть проявление известной сидерофильности скандия.

2.2.7. ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ

Хотя коэффициент углефильности скандия сравнительно невелик (2.4), он все же требует обязательной аутигенной добавки скандия в золу угля [324]. Уже этого достаточно, чтобы предсказать в углях с околоскларковыми содержаниями скандия либо преобладание формы Sc_{мин} над формой Sc_{орг}, либо их соизмеримые количества, а в скандиеносных углях – преобладание формы Sc_{орг}. Действительно, по одним данным, Sc в основном относят к минеральной части углей [31, 103, 137, 152, 169, 171, 211, 225, 335, 702], а по другим – к угольному ОВ [11, 70, 170, 257, 333, 498, 767].

Например, в углях Печорского бассейна Sc считают нацело терригенным [225], тогда как в углях Австралии доля формы Sc_{орг} оценивается в

⁶ Подробнее об этих включениях см. разд. 1.1. «Литий», с. 13.

40–95 % [767]. Общая закономерность более или менее очевидна: в углях с околоскарповыми содержаниями вклада форм $Sc_{орг}$ и $Sc_{мин}$ соизмеримы, а в углях с повышенным содержанием Sc, форма $Sc_{орг}$ становится преобладающей.

Соотношения виртуальных фракций или модальных форм

Имеющиеся данные позволяют в ряде углей оценить соотношение виртуальных (генетических) фракций скандия – кластогенной ($Sc_{класт}$) и сорбционной ($Sc_{сорб}$), или, в более ясных случаях, модальных форм нахождения – минеральной ($Sc_{мин}$) и органической ($Sc_{орг}$).

Например, в нижнемеловых германиеносных углях Тарбагатайского месторождения (Западное Забайкалье) по шести пробам содержания Sc составляют от < 1 до 6 г/т угля. Сложное распределение Sc по фракциям и некоторое накопление в углестом аргиллите (10 г/т) [200, с. 408–409] указывает на присутствие форм $Sc_{орг}$ и $Sc_{мин}$ с вероятным доминированием последней.

Во фракциях скандиеносных углей пласта Двухаршинный (Черногорское месторождение Минусинского бассейна) первые две легкие фракции (1.2–1.4 г/см³) с выходом около 65 % концентрируют около 55 % всего скандия, а две последние (1.8 – > 2.0 г/см³) с выходом около 13 % – около 22 %. При этом в золе легких фракций содержание Sc достигает 321 г/т, а в золе тяжелых не превышает 41 г/т [9, с. 108]. Таким образом, в отличие от германия (у которого единственным концентратом и носителем является угольное ОБ), у скандия один концентрат (ОБ), но два носителя – сорбционная и терригенная зола. Их вклады в валовое содержание Sc можно оценить примерно как 2:1.

На основе этого распределения сделана общая усредненная оценка соотношения форм $Sc_{орг}:Sc_{мин}$ в Минусинских углях – 63:37. *«Конечно, это грубый расчет, так как здесь не учитывается концентрирование скандия аутигенными минералами. Но, во всяком случае, он дает представление о роли обломочного материала в накоплении элемента. Соответственно, в высокозольных, но бедных скандием углях доля кластогенной составляющей будет выше, а в богатых металлом низкозольных углях – ниже»* [7, с. 227].

Оценки «organic affinity» Sc для каменных углей из четырех угольных пластов США, полученные с помощью кривой обогатимости [466, р. 37–40] дают долю $Sc_{орг}$ от 53 до 78 % от его валового содержания в изученных каменных углях, без какой-либо связи с их зольностью.

При конверсии сернистого угля Иллинойского бассейна, с содержанием Sc в исходном угле 2.8 г/т и в продукте SRC⁷ – 0.13 г/т, получили соотношение $Sc_{орг}:Sc_{мин} = 48:52$ [467].

В 12 витринитовых концентратах из каменных углей Востока США (9), Южного Йоркшира (2) и Сиднейского бассейна Австралии (1) содержание Sc изменяется в диапазоне от 0.5 г/т (пласт Cobb, Алабама) до 5.8 г/т (пласт Mammoth, Пенсильвания). Последнее значение в пересчете на золу ($A^d = 2.1$ %) составит 276 г/т. Вычисление отношения содержаний Sc «в концентрате/в угле» показывает, что в витринитах из углей США преобладает форма $Sc_{мин}$, а из углей Англии и Австралии – $Sc_{орг}$. В углях Sc обычно позитивно коррелируется с каолинитом, в концентратах же – с Ti (каолинит?), а из элементов-примесей – с Co, Cr, Ta, Th, U, V, W, TR (Sm, Eu, Tb, Yb, Lu) [640].

⁷ Подробнее о процессе конверсии см. разд. 1.5. «Стронций», с. 45.

В золе карбонового пласта каменного угля Danville Coal Member (Индиана), при средневзвешенном содержании Sc 45.6 г/т, максимальное содержание (65.6 г/т) зафиксировано в средней, самой малозольной пачке (43–103 см от кровли, $A^d = 6.26\%$) [652]. Характерно, что в золе легкой фракции ($d \sim 1.55$ г/см³), выделенной из угля этой пачки, содержание Sc такое же – 65.8 г/т. Эти данные указывают, как нам думается, на соизмеримые вклады минеральной и органической форм Sc.

Сорбционная фракция и органическая форма

При фракционировании скандиеносных углей Кузбасса содержание Sc в золе фракций монотонно убывает от самой легкой (меньше 1.3 г/см³) до самой тяжелой (больше 1.9 г/см³), что ясно указывает на доминирование формы Sc_{орг} [11, с. 69–71].

По данным иркутских углехимиков, при фракционировании самой богатой скандием пробы юрского бурого угля Азейского месторождения, с зольностью 20 % и содержанием Sc 30 г/т, почти не удается обогатить уголь по скандию. Максимальное содержание Sc во фракции с плотностью > 1.60 г/см³ ($A^d = 27.8\%$) составило только 37.2 г/т. Зато в золе содержание Sc удается поднять вдвое – с 150 г/т в золе исходного угля до 300 г/т в золе легких фракций с плотностью < 1.40 и 1.40–1.50 г/см³ [143]. Такое распределение с очевидностью указывает на доминирование формы Sc_{орг}. Примечательно, однако, что во фракцию ГК извлекается всего 10 % валового содержания скандия, а 90 % остается в «остаточном угле». Это значит, что в этих углях форма Sc_{орг} по крайней мере не является простым гуматом скандия.

Совершенно иначе распределен Sc в бедной скандием пробе юрского бурого угля из пласта Рыбинский на Ирша-Бородинском месторождении (Канско-Ачинский бассейн). В исходном угле с зольностью 14 % содержится всего 4.2 г/т Sc, но в средних фракциях с плотностью 1.50–1.60 г/т, $A^d = 29.5\%$ и выходом 6.2 % удается поднять его содержание втрое – до 11.9 г/т. Концентратором Sc (100 г/т) является зола самой легкой фракции (< 1.30 г/см³, A^d 2.6 %) с ничтожным выходом 0.5 %, а в золах средних фракций (1.30–1.60 г/см³) с наибольшим выходом содержание Sc стабильно – 40 г/т [143]. Такое распределение означает: а) в Рыбинском угле, как и в Азейском, доминирует форма Sc_{орг}; б) в угле имеется не один, а по меньшей мере два органических концентратора скандия – «акцессорный», но более мощный в легкой фракции (вероятно, структурный витрен?), и преобладающий, но более слабый – в средних фракциях (вероятно, гелифицированная масса?). Максимальное содержание Sc во фракциях 1.50–1.60 г/см³, очевидно, достигается вследствие суммирования вкладов Sc_{орг} и Sc_{мин}. Такому предположению не противоречат и результаты группового фазового анализа: на фракцию ГК в Рыбинском угле приходится 60 % всего скандия, а на «остаточный уголь» – 40 %.

Химическая природа виртуальных фракций

О характере виртуальных фракций и модальных форм Sc в углях можно судить по результатам селективного выщелачивания углей.

При щелочной экстракции ксиленов и гумовитренов болгарского месторождения Елхово значительная часть Sc извлекалась вместе с гуминовыми кислотами. В опытах с российскими скандиеносными бурыми углями около 30 % всего скандия было связано с фракцией гуминовых кислот [31]. В дру-

гой работе [163] две пробы углей разделяли на фракции плотностью 1.3–1.4 и $> 1.6 \text{ г/см}^3$ и проводили деминерализацию угля путем последовательной обработки его 10 % HCl и HF при нагревании. Солянокислая обработка почти не изменила зольность и содержания Sc в угле, тогда как обработка HF снизила зольность на 92–97 %, а содержание Sc – только на 20–35 %. Из легких фракций удалось извлечь меньше Sc (14–19 %), чем из тяжелых (до 35 %). Таким образом, на долю формы $\text{Sc}_{\text{орг}}$ в изученных углях приходилось 80–85 % всего Sc, причем в этой форме большая часть была связана с фракцией гуминовых кислот.

То обстоятельство, что в скандиеносных углях доминирует форма $\text{Sc}_{\text{орг}}$, позволяет получать концентраты богатые Sc и с довольно хорошим извлечением. Так, из скандиеносных бурых углей [70] получали концентрат плотностью $< 1.4 \text{ г/см}^3$ с 7-кратным обогащением по Sc. При обогащении Кок-Янгакского угля (Киргизия) по плотности 1.3 г/см^3 с выходом концентрата 63 %, из него извлечено около 1/2 исходного содержания Sc в угле, при содержаниях Sc в золе, достигавших 400 г/т [335, с. 172].

В золе, полученной путем сжигания бурых углей Бородинского месторождения при 800 °C, содержится 26 г/т Sc и 5.6 % Ca. Вероятно, это указывает на доминирование в исходном угле формы $\text{Sc}_{\text{орг}}$. Опыты кислотного выщелачивания золы (60 °C, pH = 2.5) в присутствии сорбента – катионита КУ-2-8, показали, что до 90 % всего кальция и до 85 % скандия удается перевести из золы в сорбент. Затем можно селективно удалить Ca путем регенерации катионита (смесью 0.1 моль/л H_2SO_4 и 0.9 моль/л Na_2SO_4 , с pH 1.7), с получением товарного CaSO_4 , тогда как до 70 % Sc останется в сорбенте – с гораздо более низким, чем в исходной золе, соотношением Fe:Sc [195].

В окварцованном верхнепермском антраците пласта № 30 на месторождении Zhijin в южно-китайской провинции Guizhou, по данным анализов 19 среднепластовых бороздовых проб, среднее содержание Sc составляет около 10.5 г/т, или около 66 г/т в пересчете на золу⁸ ($A^d = 15.84 \%$) [416]. Данные 6-ступенчатого выщелачивания по методике Геологической службы США [692] дали следующие концентрации форм скандия: $\text{Sc}_{\text{орг}} = 11.8 \text{ г/т}$, $\text{Sc}_{\text{сил}}$ – ниже порога анализа. Прямой анализ выделенного из угля концентрата жильного кварца показал всего 0.02 г/т Sc. Таким образом, если верить этим данным, более 94 % скандия оказывается здесь органическим.

В экспериментах по последовательному выщелачиванию 10 стандартных образцов углей Аргоннской национальной лаборатории с содержаниями скандия от 0.7 до 7.1 г/т было выявлено, что поведение скандия сильно отличается от поведения Th и REE. Последовательная обработка угля HCl, HF и HNO_3 удаляла из бурых углей 85–93 % скандия, а из каменных не более 51 %. Азотная кислота почти не выщелачивала скандий, и 20–30 % всего Sc выщелачивается HF, т. е. находится в составе глинистого вещества. Впрочем, авторы крайне осторожны в своих выводах [479, р. 762], допуская, что на результатах экспериментов по выщелачиванию могли сказаться размеры скандиеносных фаз (микроминералов и угольных мацералов).

⁸ Наш пересчет.

Минеральная форма

Минеральной формой скандия в углях может быть циркон, фосфаты, карбонаты и глинистое вещество. Так, А.З. Юровский отмечал присутствие Sc в сидеритах, кальцитах и глинистом веществе из углей [335, с. 169].

В мощном пласте неогеновых сернистых лигнитов Центральной Анатолии (Турция, р-н Бейпазари), в минеральной части которых доминируют целолиты и пирит, установлена корреляция Sc–P в составе гидроксил-апатита, который, как полагают, образовался в раннем диагенезе при сильном подщелачивании торфяных вод андезитовой пирокластикой. При этом в обеих пачках пласта, разделенных метровым прослоем алевролита, апатит обогащает их центральные части, сложенные наименее зольными углями [716].

С помощью комбинированной техники SEM + EDS Р. Финкельман доказал присутствие Sc в препаратах угля пласта Верхний Фрипорт (штат Пенсильвания): в глинистом веществе и в Y-содержащем цирконе. Кроме того, цирконы со Sc были отмечены в углях пенсильванского пласта Ларедо (штат Миссури), пермского пласта Булли (Австралия), карбонового пласта Хем Хейт (Англия) [471, р. 207].

Изменение форм нахождения

Содержания и формы нахождения Sc могут изменяться в процессах катагенеза (угольного метаморфизма), контактового метаморфизма углей и окисления углей в зоне гипергенеза угленосных толщ.

Катагенез (угольный метаморфизм)

В метаморфическом ряду углей Кузбасса наиболее богаты скандием угли марки Ж, а наиболее обеднены – антрациты и тощие угли. В целом же, «с ростом степени метаморфических преобразований углей Кузбасса наблюдается уменьшение содержания в них скандия» [6, с. 50]. Такую картину, по аналогии с картиной для германия, можно объяснить, допустив потерю углями формы Sc_{орг} при метаморфизме угольного ОВ. Однако не исключено, что это артефакт, обусловленный иными факторами (разные петрофонд и зольность?), а не метаморфизмом.

При мягком электролизе (рН средней камеры ~ 5.5) газового донецкого угля и вмещающего аргиллита наблюдалось полное отсутствие извлечения в раствор Sc. Это трактуется В.Ф. Раздорозным как доказательство отсутствия здесь подвижных (сорбированных) форм Sc. Такая картина, как полагает В.Ф. Раздорозный, указывает на раннее (дометаморфическое) поступление в уголь всего Sc [207]. Однако этот результат может трактоваться совершенно иначе – как свидетельство полного выноса из угля фракции Sc_{сорб} в процессе метаморфизма (или перехода ее в какую-то минеральную форму).

Контактный метаморфизм

На контакте пласта мелового каменного угля с дайкой щелочного базальта (месторождение Телква в Британской Колумбии, Канада), происходит, по-видимому, некоторый привнос Sc в измененный уголь, г/т [519]⁹:

2.9 (неизмененный уголь, 65–210 см от контакта) ⇒ 4.3 (слабо измененный уголь, 65–5 см от контакта) ⇒ 5.5 (сильно измененный уголь, 5 см от контакта) ⇒ 4.8 (кокс, на контакте).

⁹ Подробнее об этом контакте см. разд. 1.5. «Стронций», с. 52.

Гипергенез

По мере окисления углей скандий может и накапливаться, и наоборот, выноситься из угля, как это отмечено для юрских бурых углей Майкюбенского месторождения в Казахстане: 38 г/т (уголь слабо окисленный) → 15 г/т (уголь сильно окисленный) [35].

В окисленных лигнитах Томской области отмечено накопление Sc (до 100 г/т угля) [300]. На Березовском месторождении Канско-Ачинского бассейна отмечено нарастание содержания Sc по мере усиления окисленности углей, сопровождаемого ростом зольности и радиоактивности [44, с. 77]. Выветривание четырех угольных пластов Британской Колумбии (Канада) также сопровождается приростом зольности и содержаний скандия, г/т [513, p. 23, 25]:

1.8 → 5.2 (пласт 47), 5.9 → 9.8 (пласт 61), 6.2 → 7.6 (пласт 64), 4.4 → 7.4 (пласт 10).

В пласте K_{12} на Сыллахском месторождении Южно-Якутского бассейна установлено накопление Sc на выходе пласта в окисленных углях в 1.2–2 раза большее, чем в неокисленных углях из скважин на глубине 30–180 м. Такие же явления отмечены и для других окисленных углей бассейна – в почве пласта Мощный Нерюнгринского месторождения, в кровле пласта H_{16} Эльгинского месторождения и др. Наилучшим индикатором окисления является прирост влажности угля (показатель W^*). При этом «зоны окисления угольных пластов ... прослеживаются по простиранию на десятки и даже первые сотни метров» [297, с. 131].

Более детальному изучению подверглись окисленные угли Минусинского бассейна. В скандиеносном пласте 19а на Черногорском месторождении содержание Sc в золе угля резко снижается по мере окисления угля и роста его зольности: около 100 г/т в золе свежих углей ⇒ 60 г/т в золе окисленных углей ⇒ 20 г/т в золе сильно окисленных рыхлых углей с увеличенной зольностью. Эта картина осложняется «всплесками» содержаний Sc в окисленных углях (и их золах). Возможное истолкование этих «всплесков» – вторичное обогащение [9, с. 103–104]. В пласте 19а на Бейском месторождении, в профиле длиной 600 м, было установлено снижение содержания скандия в золе от неокисленного угля (98 г/т) к слабоокисленному (~ 70 г/т) и далее к окисленному (~ 20 г/т). Однако при максимальном окислении (формирование рыхлого угля с повышенной зольностью) содержание Sc вновь возрастает, достигая 40 г/т. «Вероятно, здесь наряду с выносом металла из зоны выветривания в связи с разрушением органических соединений имеет место вторичное его концентрирование. Механизм такого вторичного накопления скандия не изучен, но возможна его сорбция на глинистых минералах» [7, с. 224–225]¹⁰.

В последние годы в верхнемеловых–эоценовых песчаных породах Западно-Сибирской плиты выявлено региональное распространение зон эпигенетического пластового окисления, обусловленного инфильтрацией вод в эпохи аридизации климата (P_1^I , N_2^I). Воды двигались от горного обрамления плиты в ее центральную часть, выщелачивая редкие элементы из пород. Как отмечают петербургские геологи, «область развития постседиментационного окисления представляет собой полосу, просле-

¹⁰ Нам кажется более вероятным захват растворенного скандия новообразованными гуминовыми кислотами.

живающуюся на погружении Енисейского кряжа, в обрамлении и на удалении от Алтае-Саянской складчатой области, складчатого Казахстана и Урала» [299, с. 672]. В ореолах выклинивания зон пластового окисления содержание Sc может в бурых углях достигать 1000 г/т. Впрочем, нельзя исключить, что данная экстремальная цифра относится к золе, а не к углю (?)¹¹.

2.2.8. ФАКТОРЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Распределение скандия в конкретном угольном пласте определяется прежде всего зольностью угля; имеют значение петрографический состав угля, а также, возможно, и положение пробы в колонке пласта.

Зольность

В зависимости от соотношения виртуальных фракций $Sc_{\text{сорб}}$ и $Sc_{\text{класт}}$ зависимость в координатах «зольность – содержание Sc в угле» либо близка к линейной, либо имеет вид кривой с максимумом на углях средней зольности; для зол зависимости обычно более сложные.

В России, в визейских углях Южного Тимана по нашим данным содержания Sc в ряду «угли → углистые аргиллиты → слабоуглистые аргиллиты» отчетливо снижаются в золах (12 → 8.2 → 5 г/т) и более сложно, но тоже убывают в неозолненных породах (4.8 → 4.9 → 4.0 г/т). Эти данные показывают, что Sc распределяется между терригенной и сорбционной золами в соизмеримых количествах.

Для углей Минусинского бассейна отмечаются два характерных максимума скандия по мере роста зольности: в малозольных и высокозольных углях. При этом, «если в первом случае уровни накопления металла прямо связаны с количествами внешней золы (терригенного материала), то во втором – не зависят от зольности. При пересчете на золу высокозольные угли характеризуются невысокими содержаниями скандия» [9, с. 96]. Очевидно, что такая картина отражает соотношение виртуальных фракций скандия – терригенной и сорбционной. По большой выборке углей Минусинского бассейна (судя по графику, не менее 100 проб [7, с. 230]) были рассчитаны уравнения регрессии скандия на золу:

Для угля ($r = +0.30$) $Sc \text{ (г/т)} = 0.14 A^d (\%) + 4.6$
 Для золы ($r = -0.45$) $Sc \text{ (г/т)} = -45.5 A^d (\%) + 176$

Такая картина (позитивная корреляция в угле и негативная в золе) вполне типична для углефильных («типоморфных») элементов.

Для Кузбасса зависимость содержания Sc в угле от зольности описывается линейным уравнением: $Sc \text{ (г/т)} = 1.77 + 0.16A^d$, а в золе содержания Sc с ростом зольности убывают. Эти данные позволили оценить вклад виртуальных фракций $Sc_{\text{класт}}$ и $Sc_{\text{сорб}}$ как соизмеримые (1:1.3). На долю формы $Sc_{\text{орг}}$ приходится около 60 % всего скандия в угле [6].

При детальном изучении шести секционных проб, отобранных по двум профилям неназванного пласта скандиеносного бурого угля, обнаружилась сложная картина распределения Sc [70]. В золах содержания

¹¹ К сожалению, эта ситуация отнюдь не является редкостью: геологи по небрежности (или даже сознательно?) не уточняют характер своих цифр (на уголь или на золу?), что может создавать непреодолимые трудности в использовании и интерпретации таких данных.

Sc были обратно пропорциональны зольности, с максимумом в золе самых легких фракций с плотностью 1.30–1.32 г/см³. В *углях* же с ростом зольности и плотности фракций содержания Sc также росли, но проходили через максимум при зольности около 11 % и плотности ~ 1.4 г/см³. Основной выход скандия в менее зольном угле ($A^d = 8.28$ %) приходился на фракции 1.3–1.4 г/см³ (около 45 % валового Sc) и значительно меньший – на зольные хвосты с плотностью > 1.6 г/см³ (не более 10 %). В более зольном угле ($A^d = 24.5$ %) выход Sc был «размазан» по фракциям с плотностью < 1.5 г/см³, со слабым максимумом (20–25 %) во фракции 1.4–1.5 г/см³, причем хвосты вносили ощутимый вклад (~ 20 %). Эти данные ясно обнажают динамику соотношения фракций $Sc_{\text{сорб}}$ и $Sc_{\text{тер}}$.

В Казахстане для юрских углей Шубаркольского месторождения, содержащих в среднем по трем угольным горизонтам 2.3–3.2 г/т Sc, установлена значимая позитивная корреляция в координатах «Sc в угле – зольность» [22].

В Англии по 69 пробам, отобранным по простиранию пласта олигоценых лигнитов (бассейн Bovey) в профиле длиной ~ 200 м, Sc показал значимую, хотя и довольно слабую позитивную корреляцию с зольностью: $r(Sc - A^d) = 0.47$ [653].

В Бельгии, в товарных каменных углях и антрацитах, сгруппированных по их назначению в ряд нарастающей зольности (бытовое топливо → коксование → промышленность → ТЭС), содержания Sc [365, р. 148] в угле по мере роста зольности нарастают, но зола малозольных углей более чем вдвое богаче скандием, чем золы многозольных углей, что доказывает определенный вклад виртуальной фракции $Sc_{\text{сорб}}$.

В Болгарии, по мере нарастания зольности содержания Sc в углях изменяются по-разному: либо монотонно растут (Бургас, Карлово, Пчеларово), иногда скачкообразно увеличиваясь при переходе к вмещающим породам (Бобов Дол, отчасти Добруджа), либо дают промежуточный максимум. Он отмечается в углях высокзольных (Пирин, Перник, Елхово), среднезольных (Г. Делчев, Белоградчик, Марица) и даже в низкзольных (Волче поле, Пчеларово). Именно последние и являются скандиеносными – с наиболее заметным вкладом виртуальной фракции $Sc_{\text{сорб}}$ [78, 84].

В каменных углях верхнеэоценового месторождения Сухострел содержится в среднем по 53 анализам 1.8 г/т Sc. Содержание Sc в четырех группах углей разной зольности¹² и в угле и в золе растет, проходя через максимум в высокзольных углях. Это означает, что в углях доминирует кластогенный носитель (глинистое вещество), но доля этого носителя изменяется с ростом зольности нелинейно.

В бурых углях нижнеплиоценового месторождения Елхово, по данным анализов 33 керновых проб из трех пластов, в ряду «уголь ($A^d = 23.3$ %) ⇒ углистые породы ($A^d = 52.1$ %) ⇒ безугольные породы ($A^d = 86.0$ %)» содержания Sc в угле нарастают, а в золе – убывают [86], г/т:

В угле 3.8 ⇒ 10 ⇒ 13
В золе 18 ⇒ 19 ⇒ 14

Такое распределение указывает на существенный вклад сорбционной фракции $Sc_{\text{сорб}}$. По такому же типу в этих углях распределены также Ti, Ce, Sm, Eu, Sr, Cr, As и Th.

¹² Наши расчеты.

В лигнитах месторождения Трояново (бассейн Марица-Восток) содержания Sc в функции зольности описываются уравнением комбинационной модели: $Sc = 0.01A + 0.14A^2$, где первый член отвечает виртуальной фракции $Sc_{\text{сорб}}$, а второй – $Sc_{\text{тер}}$ [227].

В Греции, в трех сборных пробах, представляющих три пласта лигнитов, вскрытых скважинами в бассейне Драма (Македония) при невысоких содержаниях Sc была отмечена позитивная корреляция Sc с зольностью [468].

В Канаде, в юрских суббитуминозных углях месторождения Division Mountain (Юкон), в ряду нарастания средней зольности (A^d , %): уголь 19.1 \Rightarrow углистые породы 46.4 \Rightarrow партинги 84.8, содержания Sc (г/т) также нарастают, проходя через небольшой максимум: 7 (4–13) \rightarrow 14 (9–21) \rightarrow 13 (5–21) [356, р. 30]. При этом разница в содержаниях Sc между углистыми сланцами и партингами намного меньше разницы в их зольности. Это указывает на вероятный вклад фракции $Sc_{\text{сорб}}$ в углистых породах. Вполне возможно, что эта фракция представлена не только (и не столько?) формой $Sc_{\text{орг}}$, сколько формой $Sc_{\text{мин}}$ (в каолините?).

Петрографический состав

Как и для большинства умеренно углефильных элементов, влияние петрографического (мацерального) состава угля на распределение в нем Sc обычно сильно маскируется подавляющим влиянием зольности и реже просупает в «чистом виде».

Например, распределение Sc в угольных литотипах болгарских углей отличается разнообразием. Витрен иногда несколько богаче, чем рядовой уголь, иногда беднее, а ксилен – как правило беднее. В скандиеносном угле Пчеларово витрен в 2.4 раза богаче скандием, чем рядовые угли. Отмечали накопление Sc в фюзене (Марица); присутствие ощутимого количества Sc в липтене этого месторождения считают указанием на реальность виртуальной фракции $Sc_{\text{био}}$ (первично-растительный скандий).

В нижнеюрских углях Северного Кавказа отношение концентраций $A_{\text{био+сорб}}$ (зола фракции $< 1.3 \text{ г/см}^3$) к $A_{\text{тер}}$ (зола фракции $> 1.6 \text{ г/см}^3$) зависит от петрографического состава углей. В нижних пластах относительно зольных углей с преобладанием фюзинит-гелинит-телинитовых (и с доминированием кварца в терригенной золе), расчетное отношение концентраций в этих фракциях составляет 47:1; в то же время в верхних малозольных пластах с преобладанием паренхитолитов (и с более глинистым составом терригенной золы) это соотношение составляет 4:1.

Опыты фракционирования скандиеносных каменных углей Черногогорского месторождения показали, что содержание Sc растет к фракциям большей плотности: от 10 г/т (1.325 г/см^3) до 40 г/т (1.600 г/см^3). Однако существенно, что рост Sc не линейный, а более сложный, иногда даже с некоторым минимумом на фракциях средней плотности [335, с. 169–172]. Такое распределение возможно при заметном влиянии петрографического состава проб – очевидно, в средних фракциях он менее благоприятен, чем в легких. Выше мы уже отмечали, что, по-видимому, имеются два органических концентратора скандия в этих углях и, скорее всего, это разные петрографические компоненты.

Положение угля в колонке пласта

Подобно многим углефильным элементам, скандий обогащает «контактные зоны» угольных пластов – пачки угля, прилегающие к почве, кровле и внутрипластовым породным прослоям – партингам) [324, с. 208]. Это

явление описано для углей России [6, 9, 12, 264], США [552, 652] и Канады [489], но с разной степенью отчетливости, ибо «специфическое» контактное обогащение нередко маскируется аналогичным «неспецифическим» распределением зольности.

Например, в Кузбассе распределение Sc по профилю угольных пластов в одних случаях неспецифично (повторяет распределение зольности), но в других Sc довольно отчетливо обогащает контактные зоны (по крайней мере прикровлеву), при отсутствии ясной связи с зольностью [6, с. 46–47].

Для угольных пластов Минусинского бассейна, на основе данных секционного опробования, отмечено три типа распределения Sc в колонке пласта (первые два для пластов простого строения и один – для сложных пластов): а) германиевый, т. е. с обогащением обеих контактных зон; б) тренд – нарастание от почвы пласта к его кровле; в) сложный, но все же с обогащением прикровлевой зоны [9]. Так, на Изыхском месторождении отмечено отчетливое накопление Sc в контактных зонах угольных пластов простого строения, г/т угля (золы):

| | |
|-----------------------------|-----------|
| Прикровлевые (n = 11) | 8.4 (47) |
| Центральные (n = 90)..... | 4.9 (18) |
| Припочвенные (n = 6) | 12.1 (60) |

«В пластах сложного строения распределение элемента, как правило, более сложное. Но практически всегда верхняя (прикровлевая) часть пласта обогащена скандием» [7, с. 222]. В профиле пласта Двухаршинный (Черногорское месторождение) также обогащена скандием верхняя приконтактная пачка мощностью 10–20 см. Однако здесь, как видно из приведенного графика [12, с. 137], эта пачка обладает и резко повышенной зольностью. Характерно, что наблюдается эффект, типичный для германия: *наивысшими содержаниями Sc выделяются золы сравнительно маломощных пластов* Двухаршинный (250 г/т), Новый, Великан-I, Малый, тогда как угли и золы мощных пластов (Гигант-II, Мощный, Великан-II) гораздо беднее скандием [12].

На Кангаласском месторождении Ленского бассейна нижнемеловой буроугольный пласт Верхний имеет изменчивую мощность за счет размыва его верхней части, перекрытой рыхлыми песчаниками, и включает два алевролитовых партинга у почвы пласта. Опробование угольных пачек пласта 29-ю равными секциями длиной 0.1 м показало содержания Sc от 11 до 260 г/т золы, в среднем – 41 г/т. Максимальное содержание установлено в угле прикровлевой секции ($A^d = 9.6\%$) [264].

В пяти вертикальных профилях по карбоновому пласту Fire Clay (Восточный Кентукки), содержание Sc в золе секционных проб составляет 9–52 г/т. Аномальные значения зафиксированы в контактных секциях: припочвенной (120), прикровлевой (110–130) и более слабые – под тонштейном (71–71 г/т) [552].

В пласте карбонового высокосернистого каменного угля Springfield ($S_{\text{tot}} = 5.45\%$, $A^d = 12.91\%$) в Индиане, опробованного на всю мощность (149 см) пятью секциями (отвечающими петрографическим пачкам), средневзвешенное содержание Sc составляет 26 г/т золы. Максимум зафиксирован в припочвенной пачке – 33 г/т золы [652]. Можно думать, что здесь сказывается вклад биогенной фракции Sc ($Sc_{\text{био}}$), накопленной при почвенном питании растений-углеобразователей.

В прикровлевой секции пласта верхнемеловых суббитуминозных углей общей мощностью 1.6 м (разрез Vesta Mine на месторождении

Buttle River, в центральной Альберте, Канада), с зольностью 36.2 %, содержание Sc несколько повышено и составляет 6.3 г/т, тогда как в третьей от кровли секции с зольностью 24.6 % оно меньше – 4.1 г/т [489, р. 498]. В нижележащих 13 секциях по малозольным углям средней части пласта содержится только 0.6–0.9 г/т Sc, а в трех-четырёх припочвенных секциях – 1.5–3.0 г/т. С учетом зольности этих трех частей пласта (соответственно, 19.5–36.2, 4.5–6.0 и 13–15 %) [489, р. 498], можно заключить, что прикровлевое обогащение непропорционально зольности и, следовательно, имеет специфическую «контактную» природу.

2.2.9. ВОПРОСЫ ГЕНЕЗИСА

Более или менее несомненно, что накопления скандия в углях были сингенетичными (на торфяной стадии) и контролировались составом петрофонда. При этом, вероятно, можно различать два варианта: а) попадание в торфяники свежей скандиеносной кластики; б) занос в торфяники обогащенной скандием глинистой взвеси из кор выветривания. Разница между этими вариантами в том, что в первом случае трудно ожидать накопления Sc в золах углей (вследствие преобладания минеральной формы скандия). Напротив, во втором варианте скандиеносная глинистая взвесь будет энергично растворяться в кислых торфяных водах, с последующим захватом Sc органическим веществом. Именно в этом случае формируются угли, зола которых сильно обогащена скандием.

Влияние петрофонда

Известно, что в силу выраженной сидерофильности, повышенным кларком Sc обладают богатые железом и магнием изверженные породы основного состава. Размыв таких пород ведет к попаданию в углеобразующие торфяники скандиеносной кластики (клинопироксенов, амфиболов, ильменита). Так, касаясь генезиса накоплений Sc в триасовых каменных углях месторождения West Moreton, австралийские геологи допускают «селективную адсорбцию» его из растворов, связанных с изверженными породами в области сноса [734, р. 14]¹³. Накопление Sc в болгарских верхнеэоценовых бурых углях месторождения Пчеларово увязывают с присутствием в угленосной толще скандиеносных (21 г/т Sc) кислых туфов и латитов [84].

В Кузбассе было проведено картирование содержаний Sc в углях по площади бассейна. Выяснилось, что в районах, прилегающих к Салаиру, угли обеднены скандием, а в районах, где углеобразующие торфяники питались терригенным материалом из Горной Шории – обогащены. Здесь вероятным источником Sc могли быть щелочные базальтоиды [6]. В южнокутских углях отмечали тяготение Sc к краевым частям бассейна, где он ассоциирует с Y, Yb, La и Ag. Считают, что эта ассоциация унаследована от петрофонда [203].

Как полагают томские геологи, важным фактором накопления Sc в карбон-пермских каменных углях Минусинского бассейна был состав петрофонда Западного Саяна в южном обрамлении Южно-Минусинской котло-

¹³ «It is more likely that the unusually high values in the West Moreton coals are attributable to selective adsorption from solutions emanating from source rocks, especially igneous rocks» [734, p. 14].

вины: «Преобладание в его составе пород повышенной основности обусловило обогащение осадочных толщ элементами сидерофильной группы (Fe, Co, Ni, Sc, Cr)» [9, с. 104]. В качестве дополнительного терригенного источника Sc рассматриваются основные эффузивы восточного склона Кузнецкого Алатау, обрамляющего Минусинский бассейн с запада [7, с. 225; 9, с. 104–105].

Влияние кор выветривания

Этот источник скандия выдается характерной геохимической ассоциацией Sc – накоплением и других элементов-гидролизатов, как породообразующих (Al, Fe), так и малых (Ti) и редких (Ga, Be, REE). Таковы, например, визейские бурые угли Русской плиты – подмосковные и тиманские [308]. В этих случаях не вызывает сомнения, что главным фактором накопления скандия в углях был занос в торфяники глиноземистого и железистого материала из кор выветривания.

При этом в разрезе угленосной толщи может наблюдаться характерный «стратиграфический» тренд распределения Sc, связанный с постепенной пенепленизацией области сноса [321, с. 136]. Например, для разреза Черногорского месторождения, насчитывающего до 40 угольных пластов и пропластков, содержания Sc в углях нарастают вверх по разрезу – на фоне уменьшения в том же направлении зольности угля и мощности угольных пластов. Полагают, что *«такая картина может указывать на постепенное затухание тектонической активности, выполаживание рельефа в структурах обрамления и на возрастание роли процессов химического выветривания над физической дезинтеграцией пород. Все большая часть скандия в процессе выветривания переходила в активную форму, обогащала грунтовые воды, а затем сорбировалась из них на органическом и минеральном веществе угля»* [7, с. 221]. Очевидно, здесь речь идет не о чем ином, как о выносе Sc из кор выветривания, возникших в обрамлении угленосной впадины, т. е. в Кузнецком Алатау и Западном Саяне.

2.2.10. ПОВЕДЕНИЕ Sc ПРИ СЖИГАНИИ УГЛЕЙ

Поскольку скандий является типичным элементом-литофилом и сидерофилом и как будто не образует летучих соединений, то при промышленном сжигании угля теоретически Sc не должен дифференцироваться в зольных отходах и, в частности, не должен обогащать зольные уносы.

Например, по нашим данным (Осташенко, Юдович, 1997 г.), на воркутинской ТЭЦ-2, сжигающей каменные угли Печорского бассейна, Sc следующим образом распределен между золошлаками (25 проб) и уносами (25 проб): золошлаки – 29, уносы – 29 г/т. Таким образом, скандий не фракционируется в продуктах сжигания этих углей. В технологической цепочке энергоблока № 3 на ТЭС в штате Кентукки, где сжигают каменные угли центральных Аппалачей ($A^d = 9.1\%$, $S = 0.72\%$), Sc распределен следующим образом [339, р. 25, 35], г/т:

39 (зола исходного угля) → 35 (золошлаки – bottom ash) → 41 (грубая фракция уносов) → 44 (тонкая фракция уносов).

Судя по этим данным, Sc в отходах сжигания практически не дифференцируется.

Если усреднить данные о содержаниях Sc в зольных отходах сжигания карбонового угля пласта Dean, ЮВ Кентукки [644], то получим следующую картину, г/т:

43 (зола исходного угля) \Rightarrow 39 (золошлаки) \Rightarrow 44 (экономайзер) \Rightarrow 44 (уносы, уловленные в двухрядной серии из 8 механических сепараторов) \Rightarrow 62 (уносы, уловленные в трехрядной серии из 6 электрофилтров).

С учетом ошибок анализа и неточностей других оценок, и в данном случае Sc также существенно не фракционируется в зольных отходах.

Однако рассмотрение имеющихся материалов позволяет заметить, что наряду с таким распределением скандия, наблюдается и другое – явное обогащение зольных уносов, что согласуется с отмеченными выше потерями Sc при высокотемпературном лабораторном озолении некоторых углей. Тем более вероятны такие потери при промышленном сжигании углей, особенно пылеугольном.

Например, томские геологи сопоставили расчетные содержания скандия в золах углей Минусинского бассейна с фактическими и установили значительную потерю скандия; при этом, в зольных отходах котельных Sc обнаружил характерное для летучих (!) элементов обогащение уносов, г/т:

котельная Черногорского месторождения: расчетное среднее содержание Sc в золе углей – 72; фактически: 15.3 (шлак) \Rightarrow 19.5 (унос);

котельная Изыжского месторождения: расчетное среднее содержание Sc в золе углей – 46; фактически: 18.8 (шлак) \Rightarrow 24.4 (унос);

котельная Бейского месторождения (разрез Чалпан): расчетное среднее содержание Sc в золе углей – 35; фактически: 13.8 (шлак) \Rightarrow 18.7 (унос).

В итоге, «расчетные содержания скандия в золах углей во всех случаях выше значений, полученных в результате прямых измерений. Можно предположить, что в процессе озоления происходит потеря металла с газовой фазой в среднем от 13 до 80 % и в общем случае зависит от содержания металла в пробе» [9, с. 98].

Если из средних цифр содержания Sc в золах углей, сжигаемых на 11 болгарских ТЭС [792], выбрать наибольшую – 34 г/т (ТЭС Ресублика), то Sc распределяется в продуктах сжигания следующим образом, г/т:

34 (исходная зола) \Rightarrow 17 (золошлаки – bottom ash) \Rightarrow 24 (уносы).

Как видим, наблюдается обеднение скандием промышленных зольных остатков, что, по-видимому, указывает на безвозвратную эмиссию определенной части Sc. Болгарские авторы оценивают эту часть как 30–40 % (!), что согласуется с данными томских геохимиков.

Можно обоснованно предполагать, что два типа распределения Sc в зольных отходах обусловлены соотношением форм Sc в исходных углях. **Преобладание в угле минеральной формы скандия, по-видимому, ведет к равномерному распределению Sc в зольных отходах без заметного фракционирования. Если же в угле присутствует значительная доля формы Sc_{орг} (вероятно образующей летучие соединения при сжигании), следует ожидать накопления Sc в уносах, в особенности в их тонких фракциях.** В этом случае, по аналогии с другими летучими элементами, можно ожидать атмосферной эмиссии скандия – может быть, не только твердофазной, но и газовой.

Имеются также данные о фазовом фракционировании Sc в уносах.

Во фракции зольного уноса 100–200 мкм на ТЭС Bull Run (штат Теннесси, США), было установлено накопление Sc в стекловатой фазе, г/т:

| | |
|--|----|
| Стекловатая фаза (экстракция 1 % HF) | 31 |
| Муллит-кварцевый остаток экстракции | 7 |
| Магнитная фаза (экстракция HCl)..... | 15 |

Ощутимое присутствие Sc в магнитной фракции не интерпретируется [565]. Однако по аналогии с объяснением, предложенным для переходных элементов, а также для Ce и La, можно допускать вхождение части скандия в шпинелевую¹⁴ фазу с замещением Al: $\text{Fe}_{3-x}(\text{Al}, \text{Sc} \dots)_x\text{O}_4$.

При фракционировании уносов от сжигания турецких лигнитов месторождения Soma, скандий распределился следующим образом [793], г/т (в скобках – зольность, %):

фракция, обогащенная недожогом (35.6) – 3 \Rightarrow магнитная фракция (96.1) – 23 \Rightarrow грубая немагнитная фракция (91.9) – 12 \Rightarrow тонкая немагнитная фракция (89.6) – 12.

Таким образом, Sc определенно накапливается в магнитной фракции.

Фазовое фракционирование скандия может иметь практическое значение. Так, магнитный концентрат из зол углей Подмосковского бассейна содержит 40–50 г/т Sc, что при ежегодном производстве золы 1.2 млн т и концентрата – 0.18–0.24 млн т может уже представить промышленный интерес. Из магнитного концентрата путем восстановительной плавки можно получить так называемый «металлопродукт», содержащий более 95 % Fe, и кислоторастворимый шлак; из последнего, после серноокислотного выщелачивания, можно экстрагировать Sc [29, с. 57].

2.2.11. ВЫВОДЫ

1. Кларк Sc в углях составляет около 4 г/т угля и 22–24 г/т золы, а средний зольный КК (коэффициент углефилльности) – около 2.4. Таким образом, Sc – умеренно углефилльный элемент, почти в два с половиной раза обогащающий золу углей по сравнению с осадочными породами. Известны угли с содержаниями более 50 г/т золы Sc, а в малозольных концентратах – и до 500 г/т золы. В таких скандиеносных углях доминирует фракция $\text{Sc}_{\text{орг}}$.

Учитывая, что в России для извлечения Sc из энергетических углей бортовыми содержаниями Sc считают 100 г/т золы [245], очевидно, что наша страна располагает месторождениями углей, пригодных для попутного извлечения скандия. Благоприятным фактором является фазовое фракционирование Sc в зольных уносах ТЭС – концентрирование в магнитной фракции. В России уже разработаны технологии промышленного извлечения скандия из золы углей.

2. Формирование скандиеносных углей было связано с сингенетическими процессами – питанием палеоторфяников терригенным материалом из кор выветривания по субстрату пород с повышенным кларком скандия. Такой материал был обогащен скандием и при попадании в торфяник мог выщелачиваться, а освобожденный Sc – сорбироваться торфяным ОВ. Поэтому скандиеносные угли, как правило, обогащены и другими ценными элементами-гидролизатами, как золообразующими (Al, Fe), так и примесными (Ti, Be, Zr, REE, иногда также Th и U).

¹⁴ Впрочем, авторы, исходя из данных рентгеновского исследования полагают, что магнитная фаза не шпинелевая, а ферритовая [565].

3. При промышленном сжигании углей наблюдается два типа распределения Sc в зольных отходах. В большинстве углей Sc при сжигании не фракционируется, но сжигание скандиеносных углей с заметным вкладом органической формы ($Sc_{орг}$) ведет к улетучиванию существенной части Sc, с последующим обогащением уловленного зольного уноса и/или с безвозвратной атмосферной эмиссией скандия. Химическая природа этих процессов пока остается неясной и нуждается в изучении.

2.3. РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Хотя в Периодической системе иттрий имеет порядковый номер 39, а лантаноиды (элементы от La до Lu) – номера 57–71, эти элементы в осадочных породах весьма тесно связаны, так что иттрий обычно рассматривается вместе с лантаноидами в качестве редкоземельного элемента (РЗЭ или REE).

Долгие годы в отношении количества аналитических данных два элемента среди РЗЭ иттриевой группы занимали особое положение – это *иттрий* и *иттербий*. Дело в том, что они всегда определялись в массовых эмиссионных спектральных анализах золы углей, так что анализы на Y и Yb насыщаются много тысяч, тогда как определения тяжелых лантаноидов иттриевой группы примерно до 1980-х гг. были единичны. Что касается легких лантаноидов, то из них только *лантан* по изученности может быть сравним с иттрием, хотя для околосларковых содержаний La массовый спектральный анализ также недостаточно чувствителен. Эмиссионно-спектральные определения *церия* еще сильнее были ограничены высоким порогом чувствительности, а определения прочих лантаноидов были ранее невозможны.

Однако в последние десятилетия 20-го столетия широкое внедрение в практику анализа ИНАА (инструментальный нейтронно-активационный анализ), а затем и ICP (анализ в индуктивно-связанной плазме, в последние годы чаще всего в модификации MS – т. е. с масс-спектральным окончанием) привело к появлению достоверной информации о содержании всех остальных лантаноидов. Впрочем, для ряда средних и тяжелых лантаноидов (Dy, Ho, Er, Tm) все еще, сравнительно с прочими, ощущается дефицит данных.

Заметим, что вследствие значительной вероятности грубых аналитических ошибок при определении РЗЭ¹⁵, хорошим «внутренним контролем» правильности анализов может служить их «спектр» – кривая нормированных значений. Для нормировки используют содержания РЗЭ в хондрите, «среднем сланце», в земной коре, а также надежно определенные содержания РЗЭ в углях США. К последнему способу нормировки, в частности, прибегает В.В. Середин, внесший основной вклад в геохимию углей России, обогащенных РЗЭ [249]. Резкие отклонения от нормированных кривых ча-

¹⁵ В частности, по данным В.В. Середина [245], такими ошибками отягощены сенсационные публикации якутских геологов (не имевших достаточного опыта в определении РЗЭ) с огромными цифрами содержаний РЗЭ в углях Жиганского месторождения на Лене [101]. Проверка показала, что опубликованные цифры были завышены на целый порядок (будучи тем не менее существенно повышены против кларкового уровня).

ще всего указывают опытному специалисту не на природную аномалию, а на аналитическую ошибку.

Вследствие большого геохимического сходства РЗЭ (а также былых трудностей анализа, в котором часто определялись не индивидуальные РЗЭ, а только сумма их оксидов¹⁶ – $\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3$), в геохимии существует традиция совместного описания всех РЗЭ как единой группы. Впрочем, при таком описании также часто прибегают к суммированию либо всех индивидуальных РЗЭ, либо их групп (например, отдельно легких и тяжелых), но в этом случае сумма РЗЭ является чисто арифметической величиной (а не химико-аналитической).

Известно, что в геохимии применяют различные способы группировки РЗЭ. Их можно разделять по структуре внешних электронных оболочек атомов. Известно, что все лантаноиды – так называемые f-элементы, у которых заполняется подуровень 4f – от 4f² у ¹⁴⁰Ce⁵⁸ до 4f¹⁴ у ¹⁷³Yb⁷⁰. Однако у ¹⁷²Lu⁷¹ начинается заполняться уже следующий уровень и его оболочки выглядят как 4f¹⁴5d¹. Такое же явление наблюдается и в середине ряда у гадолиния ¹⁵⁷Gd⁶⁴; здесь вместо ожидаемого заполнения 4f⁸ (после 4f⁷ у Eu), электрон переходит на следующий уровень – 4f⁷5d¹. Иногда выделяют также цериевую (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb) и иттриевую (Dy, Ho, Er, Tm, Yb и Lu) подгруппы, а также скандиевую, тербиевую и т. д. Можно разделять РЗЭ по их кларкам в земной коре – на более распространенные (кларки 10⁻³–10⁻⁴ %) и редкие (кларки < 10⁻⁴ %). В частности, такая группировка применялась нами ранее [331].

В этой книге мы рассмотрим геохимию РЗЭ в углях, поделив их простейшим способом на три группы: иттрий; легкие лантаноиды от лантана до европия включительно (LREE – light rare earth elements), с атомными массами 140–152; тяжелые лантаноиды от гадолиния до лютеция включительно, с атомными массами 157–175 (HREE – heavy rare earth elements).

2.3.1. ОСОБЕННОСТИ ГЕОХИМИИ РЗЭ В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА

Уже давно установлено, что хотя все РЗЭ обладают сходными химическими свойствами, между легкими и тяжелыми РЗЭ имеются заметные различия. Во-первых, легкие РЗЭ обычно имеют более высокие кларки, чем тяжелые. Во-вторых, легкие РЗЭ – типичные металлы-гидролизаты, тогда как тяжелые РЗЭ более амфотерны и гидролизуются при более высоких значениях pH, чем легкие. Это ведет к тому, что легкие РЗЭ накапливаются в корях выветривания вместе с Fe, Al, Ti, тогда как тяжелые РЗЭ могут выноситься из профиля выветривания в составе растворимых комплексных соединений [15].

Селективность выщелачивания Y и лантаноидов в корях выветривания порождает *разные по соотношению РЗЭ типы вод гипергенеза*: иттриевые, лантановые и смешанные. Это отражается на биофильности РЗЭ, потому что растения извлекают при почвенном питании только растворенные РЗЭ.

¹⁶ Кстати, и само слово «земли» пришло к нам из алхимии и означает не что иное, как оксиды (например, «глинозем» – глинистая земля Al_2O_3 , или «кремнезем» – кремнистая земля SiO_2).

РЗЭ в гумусовом органическом веществе

Уже в первых работах по геохимии РЗЭ в гипергенезе было замечено, что угли относительно осадочных пород несколько обогащены тяжелыми иттриевыми лантаноидами, что выражается в пониженном отношении La/Yb [15, 534]. В дальнейшем эта фундаментальная закономерность была подтверждена Гр. Ескенази [83, 443, 445, 452, 453, 454, 458].

Например, по надежным современным данным, полученным с помощью ИНАА, в углях Кузбасса отношение La/Yb составляет в среднем 8.6, изменяясь по девяти свитам угленосного разреза от 6 до 11. Как отмечают томские геохимики, это «несколько меньше величин, характерных для осадочных пород земной коры, в том числе и для осадочных пород Кузнецкого бассейна. Это подтверждает отмеченный ранее многими исследователями факт большей типоморфности¹⁷ для углей тяжелых лантаноидов по сравнению с легкими» [6, с. 125–127].

Гр. Ескенази [443] провела модельные эксперименты по сорбции РЗЭ из азотнокислых растворов на ксилене из бурых углей болгарского эоценового месторождения Марица-Восток и на выделенных из него гуминовых кислотах (ГК). Было установлено, что максимум сорбции достигается за 3–5 суток уже при $\text{pH} = 3.1$. Максимальные содержания для восьми изученных РЗЭ (La, Ce, Sm, Eu, Gd, Ho, Er, Lu) составили 0.2 м-экв/0.5 г ксилена. Если принять среднюю атомную массу этих РЗЭ равной 142, то это дает соответственно содержания РЗЭ в сорбентах ~ 1.4 и ~ 0.7 %. Поскольку при этом в раствор из сорбента вытеснялись примерно эквивалентные количества Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} , был сделан вывод об ионообменной природе связи РЗЭ–ОВ, в которой ионы РЗЭ^{3+} замещали функциональные группы –COOH и –ОН. Что касается ГК, извлеченной щелочью из этого ксилена, то ее сорбционная емкость к катионам РЗЭ оказалась примерно вдвое более низкой – 0.05 м-экв/0.25 г ГК [443]. Это значит, что поглотителем катионов РЗЭ в составе угольного ОВ является не только ГК. Важным результатом этой работы оказалось (вопреки предварительным геохимическим данным) отсутствие заметной разницы в поглощении легких и тяжелых лантаноидов.

В финских торфяниках, развитых на гранитах-рапакиви, средняя медианная сумма РЗЭ (La, Ce, Pr, Sm, Y) составляет 1282 г/т золы, а максимальное содержание местами превышает 0.5 %. Мощность торфов, обогащенных РЗЭ, варьирует от первых десятков сантиметров до трех метров, при отсутствии корреляции между содержанием РЗЭ в торфе, составом торфа и зольностью [823].

2.3.2. ОБ УГОЛЬНЫХ КЛАРКАХ РЗЭ

Данные о содержаниях лантаноидов можно найти в ряде работ, где определяли от 2–3 до 5–7 и значительно реже – до 10–12 элементов.

В 2000 г. томские геохимики заново оценили кларки Yb, La, Ce, Sm, а также редких лантаноидов Eu, Tb и Lu. Они полагают, что полученные ими оценки, основанные на результатах количественного анализа углей более чем 30 угольных бассейнов и месторождений – вполне надежны и «в дальнейшем... они могут быть несколько скорректированы. Об этом свидетельствует и характер гистограмм распределения

¹⁷ То есть углефилльности – Я.Ю., М.К.

лантаноидов в углях... В основном они соответствуют нормальному закону распределения с существенными отклонениями лишь у лютеция» [6, с. 122]. Вместе с тем в отношении ряда редких лантаноидов отмечено, что «имеющейся на сегодняшний день информации об уровнях накопления в углях Pr, Nd, Gd, Dy, Ho, Er и Tm недостаточно даже для ориентировочной оценки их кларкового содержания в углях. Они представлены единичными определениями по 4–5 бассейнам или месторождениям мира» [6, с. 122]. Хотя это написано совсем недавно (в 2000 г.), ситуация уже изменилась и в десятках публикаций последних лет содержится довольно много определений этих лантаноидов. Имеющиеся данные об уровне кларкового содержания РЗЭ (в том числе и данные последних лет по углям Болгарии, США, Китая, Канады и России) будут рассмотрены ниже в соответствующих очерках.

Заметим лишь, что если в «эпоху до ИНАА» выражение содержания РЗЭ в виде суммы ($\Sigma \text{РЗЭ}$ или в оксидной форме – $\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3$) без определения индивидуальных лантаноидов, было рядовым явлением, то теперь такие анализы уже не могут считаться удовлетворительными. В настоящее время сумма РЗЭ является уже не химико-аналитической величиной (ее определяли химическим анализом путем гидролиза растворенной в кислотах золы угля), а чисто арифметической, полученной просто путем суммирования индивидуальных лантаноидов, определенных с помощью ИНАА или другого прецизионного метода. Например, среднее геометрическое содержание суммы РЗЭ в 126 китайских углях составляет 82 (45–451) г/т, а среднее отношение «легкие/тяжелые» для РЗЭ в этих углях – 41 (2.1–86.1) [723]. По данным 110 анализов ближе не охарактеризованных китайских углей, фоновые содержания ΣREE находятся в интервале от 4 до 184 г/т, при среднем арифметическом 66 г/т, причем фоновые содержания легких РЗЭ (LREE) находятся в интервале от 3 до 177 г/т, при среднем арифметическом 57 г/т, а тяжелых (HREE) – от 1 до 23 г/т, при среднем арифметическом 10 г/т [557, p. 45].

Коэффициенты углефилльности РЗЭ

Вычисление зольных КК (кларков концентрации или коэффициентов углефилльности) РЗЭ представляется непростой процедурой, поскольку пока что довольно проблематичны оценки их кларков в осадочных породах. Поэтому итоговая величина коэффициента углефилльности может зависеть не только от точности оценки зольного кларка, но и от точности оценки величины знаменателя – кларка осадочных пород. Последняя величина вычислялась нами следующим образом.

Коэффициенты углефилльности (зольные КК – кларки концентрации) легких лантаноидов (расчеты М.П. Кетрис, 2005 г.)

| Элемент | Зольный кларк, г/т | Кларк осадочных пород, г/т | Зольный КК |
|---------|--------------------|----------------------------|------------|
| La | 69 | 36 | 1.9 |
| Ce | 130 | 56 | 2.3 |
| Pr | 20 | 7.6 | 2.6 |
| Nd | 67 | 25 | 2.7 |
| Sm | 13 | 4.7 | 2.7 |
| Eu | 2.5 | 0.83 | 2.9 |

1. Были приняты процентные доли осадочных пород в стратиферу по А.Б. Ронову и др. [222, с. 35]: глинистые – 44, песчаные – 22, карбонатные – 18, кремнистые – 2.

2. Эти оценки были пересчитаны на 100 % (т. е. из стратиферы были исключены эффузивы) и составили массовые ко-

Таблица 20

**Коэффициенты углефилльности (зольные КК – кларки концентрации)
иттрия и тяжелых лантаноидов**
(расчеты М.П. Керпус, 2005 г.)

| Элемент | Зольный кларк, г/т | Кларк осадочных пород, г/т | Зольный КК | Элемент | Зольный кларк, г/т | Кларк осадочных пород, г/т | Зольный КК |
|---------|--------------------|----------------------------|------------|---------|--------------------|----------------------------|------------|
| Y | 51 | 25 | 2.1 | Er | 5.5 | 1.9 | 2.9 |
| Gd | 16 | 4.6 | 3.5 | Tm | 2.0 | 0.51 | 3.9 |
| Tb | 2.1 | 0.45 | 4.6 | Yb | 6.1 | 1.8 | 3.4 |
| Dy | 14 | 3.3 | 4.2 | Lu | 1.2 | 0.59 | 2.0 |
| Ho | 4.0 | 0.88 | 4.5 | | | | |

эффициенты для вычисления средневзвешенных содержаний РЗЭ в осадочных породах (т. е. кларков стратисферы) соответственно 51, 26, 21 и 2 %.

3. В качестве оценок средних содержаний РЗЭ по типам пород были приняты цифры Н.А. Солодова и др. [261]. Поскольку оценки средних содержаний РЗЭ в кремнях отсутствовали, мы взяли для них (из того же источника) цифры для казахстанских (кембрийских) черных сланцев. Вносимая при этом возможная погрешность несущественна, поскольку, во-первых, «кремни» в значительной мере представлены именно черными сланцами [320], а, во-вторых, доля кремней в стратисфере слишком мала, чтобы существенно сказаться на ее кларках.

В итоге были получены оценки углефилльности лантаноидов, сведенные в табл. 19 и 20. Используемые для расчетов новые оценки кларков индивидуальных РЗЭ будут рассмотрены нами ниже – в соответствующих разделах, посвященных иттрию, легким и тяжелым лантаноидам.

Таким образом, общий ряд углефилльности РЗЭ (по возрастанию) выглядит следующим образом:

La → Lu → Y → Ce → (Pr, Nd, Sm, Tm?) → (Eu, Er) → (Yb, Gd) → Dy → Ho → Tb.

В этом ряду неожиданной является большая углефилльность церия по сравнению с иттрием; поскольку из общих соображений следует ожидать скорее обратного, такое соотношение порождает некоторое сомнение в отношении достоверности расчета коэффициента углефилльности для Ce (в отношении Y такого сомнения не возникает). Интересно также, что максимальной углефилностью обладает не самый тяжелый лантаноид лютеций, а более легкие – гольмий, диспрозий, тербий.

2.3.3. НЕКОТОРЫЕ УГЛИ, ОБОГАЩЕННЫЕ РЗЭ

Такие угли описаны, в частности, в России и Польше.

Россия: разные угли

Согласно советской «Инструкции...» (1987), содержание $\Sigma\text{La, Ce, Y, Yb} + \text{Sc}$ 500 г/т угля уже представляет интерес для попутного извлечения [98]. Возможно, эта норма устарела. Рекомендуемые сейчас содержания суммы РЗЭ составляют 1000 г/т золы при условии, что содержания Y равняются 300 г/т [245].

Кузбасс: карбоновые и пермские каменные угли. Томские геологи определили околосларковые содержания РЗЭ в углях усятской свиты балахонской серии Р₁ Кузбасса (Аралычевский угленосный район) [11]. При средней зольности углей (четыре пласта) около 13 %, суммарное содержание семи РЗЭ (La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu) составляет 53.5 г/т угля и 287.3 г/т золы. Однако в отдельных пробах сумма РЗЭ превышает 1000 г/т золы. Повышены также средние содержания в золе углей Sc (25.3), U (9.1) и Th (16.6 г/т) [11, с. 70].

Минусинский бассейн: карбоновые и пермские каменные угли. По данным 333 анализов, средние содержания Σ РЗЭ (без Nd, Gd, Er) в трех месторождениях околосларковые и составляют, г/т: 41 (Бейское месторождение, $n = 57$), 70 (Изыхское, $n = 103$) и 43 (Черногорское, $n = 173$). Наибольшая аномалия Σ РЗЭ составляет 240 г/т или 2370 г/т в пересчете на золу; она зафиксирована в пласте XXX на Изыхском месторождении [9].

Ленский бассейн: нижнемеловые бурые угли. Недавно в зрелых бурых углях Жиганского месторождения было подтверждено высокое содержание РЗЭ и Sc, еще в 1962 г. обнаруженное Е.С. Бартошинской и А.А. Абросовым. Хотя опубликованные якутскими геологами [101, 263, с. 23] цифры оказались сильно завышенными, все же по данным контрольных анализов, выполненных в ИГЕМ РАН В.В. Серединым, содержания РЗЭ действительно аномальны. В сборной пробе (составленной из 14 проб, взятых из четырех пластов) с зольностью 13.7 %, было определено 160 г/т Σ РЗЭ (в угле) и 1170 Σ РЗЭ (в золе). В секционной пробе, отобранной из пласта 21 мощностью 2 м, в интервале 0.4–0.6 м от его подошвы, было определено 243 г/т Σ РЗЭ (в угле) и 1215 г/т Σ РЗЭ (в золе).

Южно-Якутский бассейн: юрские каменные угли. По просочившимся в литературу фрагментарным сведениям, угли Эльгинского месторождения обогащены РЗЭ и скандием (по единичной пробе) – 1840 и 55 г/т золы соответственно. При этом для лабораторной пробы золы угля этого месторождения (Σ TR = 1840 г/т, Sc = 55 г/т) доказан переход значительной доли РЗЭ (80–90 %) и скандия (85–92 %) в солянокислую вытяжку, что позволит легко организовать извлечение РЗЭ и скандия из этих углей. По свидетельству якутских геологов [75, 298], в 1992 г. в Южно-Якутском бассейне была открыта «перспективная зона», обогащенная РЗЭ и скандием – в подошве пласта Мощный нерюнгринской свиты. Исследования показали, что угли с содержанием Σ TR + Sc 300 г/т составляют по массе от 2.1 до 5.7 % всего добываемого угля. В них также отмечены аномальные содержания U, Th, V, Ge, что, в частности, иногда позволяет распознавать их в скважинах по повышенной радиоактивности. Считают, что использование этого и некоторых других свойств позволит проводить покусковое обогащение угля на транспортерных лентах и получать концентрат в количестве около 1 % от добытого угля. Зола такого концентрата будет содержать Σ TR₂O₃ 1000 г/т и (Σ TR₂O₃)_Y ~ 300 г/т. Полагают, что на Нерюнгринской ОФ из каждого 1 млн т добытого угля можно отсепарировать до 10 тыс. т богатых углей («аномальных образований»), заключающих в себе 3500 кг РЗЭ (и в том числе 1000 кг иттриевых), а также Sc, V, Ge и некоторые другие элементы-примеси. Впрочем, вполне вероятно, что эти расчеты чрезмерно оптимистичны.

Забайкалье: меловые угли. По данным, появившимся в томе III «Угольной базы России» [279], аномальные концентрации РЗЭ отмечены на некоторых месторождениях Забайкалья. Так, по свидетельству В.В. Середина «На Ансатском месторождении коксующихся углей содержание суммы РЗЭ составляет 0.15–0.23 % в золе...» [245, с. 493–494].

Приморье: неогеновые бурые угли. Здесь известно несколько месторождений (Чернокаменское, Павловское, Раковское, Реттиховское, в которых содержание $\Sigma PЗЭ + Y$ составляет 500–1500 г/т угля и 2000–11 000 г/т золы [739]. В частности, сообщалось о пластах бурых углей мощностью до 3.5 м, с содержаниями $\Sigma PЗЭ$ 300–1000 г/т угля и до 1 % в золе. Детальное изучение этих углей показало доминирование формы $PЗЭ_{сорб.}$ включающей $PЗЭ_{орг.}$ и $PЗЭ_{глин.}$

В 35 пробах из четырех пластов миоценовых бурых углей, вскрытых двумя скважинами на Павловском месторождении Приморья, содержание $PЗЭ$ в германиеносных углях (участок «Спецугли») заметно выше, чем в обычных «энергетических углях» этого месторождения, г/т [243]:

В трех относительно малозольных тонких пластах (0.40–0.70 м) со средней зольностью ~ 16 %, в среднем¹⁸ 143

В мощном пласте (5.2 м) со средней зольностью 31.5 % ... 85.5

В двух пластах¹⁹ неметаллоносных «энергетических» углей (1.7 и 2.2. м) со средней зольностью ~ 15 % 61.7

Максимальное содержание $PЗЭ$ зафиксировано в пробе из верхнего пласта Шн мощностью 0.6 м, с зольностью 50.4 % – 315.8 г/т. С учетом шести редких лантаноидов (Pr, Gd, Dy, Ho, Er, Tm), не определявшихся анализом, экстраполированное максимальное содержание $PЗЭ$ оценивается В.В. Серединым [243] как ~ 400 г/т угля и ~ 0.15 % в золе.

Польша: миоценовые бурые угли

Два мощных (Нижний – до 90, Верхний – до 22 м) угольных пласта в Житавском бассейне обогащены редкоземельными элементами–0.1 % $\Sigma PЗЭ$ в золе [591].

2.3.4. ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ

О формах нахождения $PЗЭ$ можно судить по косвенным данным (характер корреляции с зольностью или с золообразующими элементами) или по данным, полученным путем селективного выщелачивания или посредством прямого микрозондового анализа минеральных фаз и угольных мацералов. Эти данные показывают, что $PЗЭ$ могут находиться по меньшей мере в трех-четырех формах:

- а) кластогенной и аутигенной силикатной в виде изоморфной примеси в цирконах (и реже в других минералах, таких, как полевые шпаты и цеолиты), или сорбированной на глинистом веществе [738];
- б) кластогенной и аутигенной фосфатной (монацит, ксенотим и др.);
- в) аутигенной форме фтор-карбонатов (бастнезита) [738];
- г) органической.

Соотношение виртуальных фракций и модальных форм

Имеющиеся данные позволяют судить либо о соотношении виртуальных (генетических) фракций $PЗЭ$ – кластогенной $PЗЭ_{класт.}$ и сорбционной $PЗЭ_{сорб.}$ либо об их модальных формах нахождения – минеральной $PЗЭ_{мин.}$ и органической $PЗЭ_{орг.}$

Например, в восьми пробах нижнемеловых углей Зырянского бассейна были установлены следующие эмпирические закономерности распределения $PЗЭ$ [53, 54]:

¹⁸ Наш расчет.

¹⁹ Наш расчет.

1) Содержание РЗЭ в углях в 4–5 раз ниже, чем в глинистых фракциях из 20 образцов вмещающих пород нижнего мела (алевролиты и песчаники). Сумма восьми лантаноидов в двух выборках углей составляет 17.1 г/т (апт-альбские угли) и 36.2 г/т (неокомские угли); соответствующие значения для глинистых фракций составляют 85.0 г/т (альбские) и 174.4 г/т (неокомские). Разница в уровне концентрации РЗЭ в двух выборках зырянских углей коррелируется с разницей их зольности: 9.0 и 14.4 % для апт-альбских и неокомских углей соответственно.

2) Отношение La/Yb в углях ниже, чем в глинистых фракциях вмещающих пород²⁰: в отложениях неокома (ожогинская свита) – 4.5 и 15.1, в отложениях апт-альба (силяпская и буор-кемюсская свиты) – 3.8 и 7.8 соответственно.

Таким образом, эти данные показывают, что хотя главным носителем РЗЭ в углях Зырянки является глинистое вещество терригенной золы, все же угольное ОВ тоже содержит РЗЭ, причем тяжелые лантаноиды поглощались ОВ относительно сильнее легких.

В карбоновых Свогенских антрацитах Болгарии все РЗЭ (кроме Sm) коррелируются друг с другом и с величиной зольности [609], что скорее всего указывает на вхождение их в глинистое вещество. В то же время наличие отдельной ассоциации Sm–U–Th может соответственно означать и присутствие другого носителя, например, микроминерального или органического.

В карбоновых каменных углях Сиднейского бассейна (Новая Шотландия, Канада) со средней зольностью 13.1 % в среднем Σ РЗЭ составляет около 30 г/т угля и 238 г/т золы, при соотношении «легкие РЗЭ (LREE: La–Eu): тяжелые РЗЭ (HREE: Gd–Lu), равном 204 г/т : 34 г/т. Иттрия в золах меньше, чем суммы тяжелых лантаноидов – 27 г/т. Главными носителями РЗЭ являются гидрослюды, апатит в раковинном детрите и акцессорные монацит, флоренсит, ксенотим и циркон. Максимальное содержание РЗЭ (483 г/т золы) зафиксировано в прикровлевой пачке двухметрового пласта Хэрбур (зольность пачки 11.2 %), при соотношении LREE/HREE = 419/64, близком к среднему по бассейну. Зола этого угля на порядок обогащена фосфором (0.94 % против среднего по бассейну 0.087 %), носителем которого является раковинный апатит с ощутимыми содержаниями РЗЭ. Такая форма нахождения РЗЭ сопровождается вырождением европиевого минимума на хондрит-нормированной кривой.

В пермских каменных углях Нового Южного Уэльса (басейн Gunpedah, Австралия), La, Ce, Nd, Pr коррелируются друг с другом, но преимущественная форма нахождения РЗЭ (ОВ или минеральное вещество?) установлена не была [802].

Силикатная форма

В мощном пласте неогеновых сернистых лигнитов Центральной Анатолии (Турция, р-н Бейпазари), в минеральной части которых доминируют целолиты и пирит, установлена корреляция LREE–Al, указывающая на преобладание силикатной (целолитовой) формы LREE [716].

В канадских углях с угольным ОВ связана незначительная доля РЗЭ, и преимущественно тяжелых; эта связь проявляется только в малозольных

²⁰ В рецензии на эту статью мы отмечали, что для корректного сравнения средних содержаний РЗЭ недостаточно иметь только анализы глинистых фракций, и было бы весьма желательно выполнить анализы самих пород. К сожалению, эта рекомендация не была выполнена авторами статьи.

углях. Допускают, что в них часть РЗЭ может быть также сорбирована на аутигенном каолините. В высокозольных углях доминируют легкие РЗЭ в составе терригенного глинистого вещества, с хондрит-нормированным распределением, аналогичным распределению РЗЭ в околуюгльных породах (в частности, со слабой негативной европиевой аномалией). Это находит очень наглядное подтверждение в явной зависимости наклона хондрит-нормированного распределения РЗЭ от содержания в золе алюминия: чем оно выше, тем круче этот наклон, то есть выше отношение LREE/HREE [363, p. 235].

Фосфатная форма?

В палеоценовых лигнитах Техаса (шахта Гиббонс Крик) отмечена корреляция РЗЭ с Ni, Se, Hg, U, P [804]. Хотя объяснения не дается, заметим, что все перечисленные элементы (кроме никеля?) вполне могут присутствовать в составе фосфата; это косвенно указывает на фосфатную форму и РЗЭ.

На содержание 14 РЗЭ были проанализированы три образца пиритов из среднекарбоновых угольных пластов Северного Китая: один нодулярный (~ 102 г/т) из темных алевролитов, и два слоистых из самих углей (16–24 г/т). Установленную разницу относят за счет различного содержания РЗЭ в среде формирования пирита в период диагенеза [634, p. 305–306]. Поскольку трудно понять, как пирит может содержать РЗЭ, мы допускаем, что в действительности РЗЭ содержатся в виде фосфатов, которые не удалось отделить от пирита.

Микроминеральная форма

Одним из самых ярких и наглядных достижений новейшей микроминералогии углей явилось доказательство микроминеральной – а именно фосфатной формы РЗЭ в углях – монацита и ксенотима [472]. Напротив, идея о том, что РЗЭ в углях сорбированы на глинистом веществе [403], не подтверждалась, поскольку обработка углей HF существенно не снижала содержания РЗЭ [479, p. 761]. Действительно, как показали С. Палмер и Р. Филби, изучавшие каменный уголь шахты Охайо (Powhatan), хотя содержания РЗЭ в углях коррелируются с количеством глинистого вещества, в действительности они содержатся в микроминеральных фазах пелитовой размерности – РЗЭ-фосфатах и цирконе [690].

Фосфаты должны частично растворяться в соляной и азотной кислотах. В экспериментах Р. Финкельмана и др., изучавших 10 образцов американских углей с содержаниями, г/т: La 3.4–20.1, Ce 0.05–1.66, Nd 8–25, Sm 0.4–3.5, Eu 0.06–0.6, Tb 0.05–0.4, Yb 0.2–1.6, Lu 0.03–0.3, последовательными обработками угля HCl и HNO₃ удалялось от 30 до 90 % исходного содержания каждого из РЗЭ, причем из бурых углей выщелачивалось больше, чем из каменных, а легкие РЗЭ выщелачивались сильнее, чем тяжелые. Полагают, что такая картина согласуется с лучшей кислоторастворимостью монацита по сравнению с ксенотимом [479, p. 761].

Из акцессорных микроминералов, обнаруженных Р. Финкельманом, следует отметить минералы с заметно дифференцированным составом РЗЭ: Nd- и Pr-монациты в пласте Верхний Фрипорт, Pr-монацит в девонском угле из Канады и странную Yb-фазу, ассоциированную с пиритом (!) в одном из южно-африканских углей.

В металлоносных углях Приморья, по данным В.В. Середина, РЗЭ присутствуют как в органических соединениях, так и в весьма разнообразных микроминеральных формах. «Среди минералов РЗЭ более всего распространены фосфаты, алюмосульфосфаты из группы крадаллита и карбонаты (бастнезит, кимуриит, Се- и Nd-лантанит), часто содержащие фтор и хлор... Широкое развитие в этих углях галогенкарбонатов РЗЭ отличает их от РЗЭ-углей туфогенно-осадочного типа, для которых такие носители этих элементов не характерны. Среди РЗЭ-минералов резко преобладают фазы, концентрирующие легкие лантаноиды. Обогащенные иттрием и тяжелыми лантаноидами фосфаты и карбонаты встречаются гораздо реже, несмотря на их высокие содержания в углях» [245, с. 491]. На Ванчинском эоценовом углепроявлении установлены РЗЭ-содержащий апатит и фергюсонит – оксид ниобия и иттрия [245, с. 486].

Замечательной особенностью микроминеральных форм металлоносных углей Приморья является присутствие весьма экзотических фаз, в том числе резко дифференцированных. «Это соединения сидерофильных металлов с индивидуальными РЗЭ (Y-Ni, Ce-Cr, Ce-Fe, Sm-Fe, Sm-Co-Fe, Dy-Fe, Nd-Fe) и фазы, состоящие главным образом из одного редкоземельного элемента (Ce, Nd, Sm, Gd, Dy) и содержащие другие, обычно соседние РЗЭ, в количествах, не превышающих первые проценты. Среди них наиболее часто встречаются моногадолиновые фазы, обнаруженные впоследствии в кайнозойских гидротермальных РЗЭ-рудопроявлениях на периферии Павловского месторождения» [245, с. 491].

Расчеты, сделанные для пенсильванского пласта Вайнесбург (Западная Вирджиния) показали, что микровключения (1–2 мкм) РЗЭ-фосфатов и алюмофосфатов (монацита, ксенотима, крадаллита) в состоянии обеспечить все 100 % валового содержания РЗЭ в этом угле! [471, р. 199; 472].

Гравитационное фракционирование редкоземельных кузнецких углей показало накопление РЗЭ в золе малозольных фракций с плотностью 1.3–1.4 г/см³. Сделав простые расчеты (содержания РЗЭ во вмещающих породах использовано для оценки вклада терригенной золы), томские геологи заключили, что на форму РЗЭ_{орг} в целом для углей свиты приходится от 53 до 65 % валового содержания РЗЭ, а в углях пластов I и II – даже до 72 % [11, с. 70]. Вместе с тем авторы отмечают «синхронный характер распределения РЗЭ и фосфора в золах фракций углей» [11, с. 71]. Такая корреляция ясно указывает на фосфатную форму РЗЭ (а также, вероятно, урана и тория). Так, по разрезу пласта II усятской свиты Араличевского геолого-промышленного района, где содержание Р₂O₅ иногда превышает 8 % на золу, а ΣРЗЭ – 0.1 %, отмечена корреляция ΣРЗЭ–Р с коэффициентом корреляции +0.45²¹ [6, с. 129]. Таким образом, налицо дилемма, которой авторы не замечают: что же все-таки является основным носителем РЗЭ в араличевских углях – форма РЗЭ_{орг} или форма РЗЭ_{фосф}? Исходя из результатов Р. Финкельмана, В.В. Середина и ряда других исследований последних лет с применением микрозонда, мы можем допускать, что в действительности основной формой нахождения РЗЭ (по крайней мере – LREE!) является **микроминеральная фосфатная форма**

²¹ К сожалению, число проб не указано.

$PЗЭ_{\text{фосф}}$, которая не вскрывается при обычном помоле углей для фракционирования. Вместе с тем не вызывает сомнения, что эта форма – не первичная, а первичной была форма $PЗЭ_{\text{орг}}$. Очевидно, что в диагенезе произошла трансформация: $PЗЭ_{\text{орг}} \Rightarrow PЗЭ_{\text{фосф}}$.

Органическая форма

Большой вклад HCl-растворимой формы $PЗЭ$ в некоторых бурых углях США трактуется Р. Финкельманом и др. как указание на присутствие хелатов $PЗЭ$ [479, р. 761].

Анализ двух солянокислых вытяжек из объединенной пробы жиганских углей с высоким суммарным содержанием $PЗЭ$ дал результат, практически соответствующий валовому содержанию, т. е. $PЗЭ$ здесь почти нацело находятся в HCl-растворимой форме [101], что может указывать на преобладание здесь формы $PЗЭ_{\text{орг}}$. Впрочем, В.В. Середин обнаружил в этих углях микроминеральные фазы $PЗЭ$ – тонкодисперсные фосфаты и фтор-карбонаты [245].

По обобщенной оценке томских геохимиков, в углях Кузбасса доля органической фракции $PЗЭ_{\text{био+сорб}}$ может достигать 90 %, но обычно колеблется в пределах 20–60 % [6, с. 149].

Металлоносные бурые угли Приморья: блестящий эоценовый (Чернокаменское проявление) и матовый миоценовый (Павловское месторождение) содержат 248.8 и 283.0 г/т суммы девяти $PЗЭ$ (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Yb, Lu) [246]. При двухчасовой обработке проб 1 % NaOH при $T \sim 80^\circ\text{C}$ (Т:Ж 1:60) было выщелочено ~ 45–49 % от исходного содержания $PЗЭ$. Соответствующие концентрации $PЗЭ$ в гуминовом веществе составили 969–665 г/т. Поскольку исходные угли заметно отличались по спектрам $PЗЭ$ (Чернокаменский уголь обогащен Sm, Nd и тяжелыми лантаноидами, а Павловский – Eu, La и Ce), то ряды относительного накопления $PЗЭ$ в гуминовом веществе проб получаются неодинаковыми:

Чернокаменский уголь..... Gd > Tb > Sm > Nd > Ce > Yb > Lu > La > Eu

Павловский уголь Eu > Sm > Gd > Tb > Nd > Ce > La > Yb > Lu

В.В. Середин и М.Я. Шпирт пришли к выводу, что в гуминовом веществе изученных бурых углей предпочтительно накапливаются средние лантаноиды – Sm, Eu, Gd. Что касается $PЗЭ$, оставшихся в угле (после щелочной экстракции), то форма их нахождения – также преимущественно органическая, но более высокомолекулярная по сравнению с ГК щелочной вытяжки. Таким образом, эти результаты показали, что в данных металлоносных бурых углях Приморья преобладающая доля $PЗЭ$ находится в органической форме.

Изменение форм нахождения

Содержания и форма нахождения $PЗЭ$ теоретически могли бы изменяться как в термальном эпигенезе, так и при окислении углей в зоне гипергенеза.

Катагенез (угольный метаморфизм)

Низкая в среднем углефилльность $PЗЭ$ ведет к тому, что изменение формы нахождения, вызванное термальным метаморфизмом угольного ОВ, обычно маскируется гораздо более мощным влиянием величины зольности и составом золы. Это показали, например, данные по Кузбассу, где в общем метаморфическом ряду углей от Д до А не удается заметить никакой внят-

ной тенденции в распределении РЗЭ [6, с. 137]. Поэтому для выявления фактора метаморфизма угольного ОВ «в чистом виде», необходимо исключить вклад в валовое содержание РЗЭ терригенной золы. Для этого томские геохимики выполнили расчеты содержания формы $РЗЭ_{орг}$, приняв, что «состав терригенной золы угля близок к составу наиболее тяжелой фракции угля ($> 1.8 \text{ г/см}^3$)», а состав золы наиболее легкой фракции (< 1.3 , а для углей марки Ж даже $< 1.2 \text{ г/см}^3$) нацело представлен суммой виртуальных фракций $A_{био} + A_{сорб}$. «Зная общую зольность, долю в ней биогенной и сорбционной составляющей, а также содержание редких земель в угле и углевмещающей породе, можно рассчитать и долю органического вещества в накоплении элемента» [6, с. 137].

Хотя такие расчеты были сделаны только для углей Томь-Усинского геолого-промышленного района (к сожалению, не указано число проб) и охватили лишь часть метаморфического ряда (от марки К до марки А), авторы заключили, что «увеличение степени метаморфизма углей характеризуется снижением содержания в них лантаноидов. Эта тенденция, за редким исключением, отчетливо проявлена для всех исследованных элементов. Аналогичные закономерности ранее были установлены при исследовании углей Болгарии... и Канады...» [6, с. 137].

Гипергенез

По мере гипергенного окисления углей среднекарбонového пласта 19а на Бейском месторождении Минусинского бассейна, в нем происходит накопление легких РЗЭ, вначале слабое, затем более сильное: «На участках интенсивного водообмена, где окисление проявилось наиболее сильно, отчетливо видно, что концентрация лантаноидов резко возрастает... При этом уровни накопления легких лантаноидов более возрастают, чем тяжелых, что выражается в повышении лантан-иттербиевого отношения с 7–8 до 11–19» [9, с. 216–217]. Поведение же тяжелых лантаноидов более сложное. Судя по приведенным графикам, сначала они, по-видимому, в основном выносятся, и только в сильно выветрелых сажистых углях зоны интенсивного водообмена происходит вторичное концентрирование Yb и Lu, вероятно, в форме нерастворимых фульватов.

2.3.5. ФАКТОРЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Среди этих факторов главным является зольность, влияние которой обычно маскирует влияние других возможных факторов – петрографического состава и положения угля в колонке пласта.

Зольность

В.В. Середин [243, с. 278] обнаружил линейную корреляцию содержаний РЗЭ и зольности в бурых углях самого нижнего пласта I, вскрытого скв. 25 на участке «Спецугли» (миоценовое Павловское месторождение в Приморье): $r = 0.89$ по выборке 23 секционных проб. Однако это угли из периферической части «рудного (германий-угольного) тела», с относительно невысокой концентрацией РЗЭ (в среднем, судя по графику, около 80 г/т). В то же время, в скв. 4, пройденной в центральной части рудного тела, с высокими содержаниями не только Ge, но и РЗЭ, корреляции «РЗЭ – зольность» не наблюдается. «Это может указывать на то, что в центральной части рудного тела лантаноиды и иттрий, поступавшие с германиеносными

растворами, вносили больший вклад в баланс РЗЭ по сравнению с его периферической зоной, где главную роль играл терригенный привнос» [243, с. 272].

В трех сборных пробах, представляющих три пласта лигнитов, вскрытых скважинами в бассейне Драма (Македония в Северной Греции) при невысоких содержаниях La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb была отмечена позитивная корреляция этих элементов с зольностью [468].

В болгарских углях содержания РЗЭ в общем нарастают по мере роста зольности, причем в ряде месторождений содержания индивидуальных РЗЭ – Sm, Eu, Tb, Yb и Lu – почти не зависят от зольности [445, 452]. В золах же содержания РЗЭ по мере роста зольности углей в общем снижаются, хотя простые гиперболические зависимости не типичны (за исключением Sm?) – чаще наблюдаются кривые сложной формы. Характерно, что гиперболические кривые (накопление РЗЭ в золах самых малозольных углей) отмечены именно в тех месторождениях (Волче поле, Пчеларово, Перник, Меден бук), которые сравнительно обогащены РЗЭ на фоне прочих. Что касается элементного состава РЗЭ, то наблюдаются две эмпирические закономерности:

а) сильное фракционирование легких и тяжелых РЗЭ, с высоким значением характерного отношения Ce_n/Yb_n . При этом само отношение, как и сумма РЗЭ, также нарастает по мере роста зольности, что подчеркивает тяготение легких РЗЭ к терригенной золе, а тяжелых – к сорбционной, доля которой выше в наименее зольных углях;

б) четкая негативная Eu-аномалия, величина которой также растет с ростом зольности.

По мнению Гр. Ескенази [445, 452], это можно объяснить выносом восстановленной формы Eu^{2+} в среде торфяника (подробнее – см. ниже в разделе «Европий»).

Положение угля в колонке пласта

Изучение распределения РЗЭ в вертикальных профилях угольных пластов Кузбасса показало, что накопления РЗЭ либо следуют за накоплениями фосфора, либо тяготеют к контактовым зонам, чаще припочвенным. Как отмечают томские геохимики, «приуроченность повышенных концентраций отдельных лантаноидов к приконтактовым участкам угольных пластов может указывать на сорбционный механизм их накопления как одновременно с угленакоплением, так и при последующих эпигенетических преобразованиях» [6, с. 129].

В Минусинском бассейне выделяют три типа вертикальных профилей содержания Σ РЗЭ в угольных пластах:

1) кривая содержания РЗЭ повторяет кривую зольности;

2) отдельные РЗЭ обогащают контактные зоны вне связи с зольностью, а «зоны углей таких участков обогащены РЗЭ на порядок и более по сравнению с углевмещающими породами» [9, с. 210];

3) накопление РЗЭ в пачках угольных пластов, обогащенных пирокластикой; такие пачки «пространственно совпадают с расположением многочисленных горизонтов пепловых туфов...» [9, с. 213].

Впрочем, перечисленные типы «в чистом виде встречается редко. Обычно преобладает комбинированная модель, где сказывается влияние и терригенно-вулканогенного вещества, и водных растворов» [там же].

На фоне типовых для южно-якутских углей содержаний $\Sigma\text{РЗЭ} + \text{Sc}$ 100–150, очень редко до 200–300 г/т, в контактных зонах мощностью от дециметров до метра фиксируются содержания $\Sigma\text{РЗЭ} + \text{Sc}$ до 1800 г/т золы [298].

2.3.6. ВОПРОСЫ ГЕНЕЗИСА

Не вызывает сомнения, что накопление РЗЭ в углях на околоскладовом уровне было процессом по преимуществу сингенетическим. При этом можно рассматривать два варианта такого накопления:

- а) за счет редкоземельного терригенного петрофонда;
- б) за счет редкоземельного вулканогенного петрофонда.

В то же время, как показано В.В. Серединым для миоценовых углей Приморья, накопление РЗЭ здесь происходило по преимуществу в *стадию эпигенеза* – вследствие поступления в угленосную толщу кислых вод, обогащенных РЗЭ, что имело место в вулканогенно-тектонических грабенах, с бимодальным вулканизмом в период угленакопления. В результате образовались *металлоносные угли*, в которых на долю иттрия приходится 30–40 % от суммы РЗЭ. По мнению В.В. Середина, «*золотошлаковые отходы от сжигания таких углей могут в принципе рассматриваться как сырье, пригодное для попутного получения этих элементов, поскольку по уровню концентрации и индивидуальному составу РЗЭ они не уступают некоторым иттриево-редкоземельным рудам традиционных типов (РЗЭ-содержащие коры выветривания, РЗЭ-метасоматиты и др.)*» [243, с. 268].

Терригенный источник РЗЭ

С таким источником связаны накопления РЗЭ в парагенезисе с другими элементами-гидролизатами (Fe, Al, Th, Sc, Ga); для таких накоплений можно усмотреть определенную связь с размытием кор выветривания. Так, согласно В.В. Середину, некоторые миоценовые угли Приморья формировались в эрозионно-тектонических депрессиях, с корой выветривания (по субстрату гранитоидов) в основании угленосной толщи.

В Минусинском бассейне установлено закономерное нарастание содержания РЗЭ с юга на север, т. е. по мере приближения к бывшему источнику сноса, которым служил Кузнецкий Алатау. В этом же направлении растет и величина La/Yb. На примере лучше изученного пласта Двухаршинный (Черногорское месторождение) было показано, что «*концентрации элементов на площади пласта меняются в несколько раз. Проявляются контрастные ореолы, имеющие субмеридиональную и юго-восток–северо-западную ориентировку*». Отмечено несовпадение аномалий Ce, Eu и Tb с аномалиями четырех других РЗЭ (La, Sm, Yb, Lu). Полагают, что это «*может указывать как на разные источники поступления, так и на разные механизмы концентрирования лантаноидов в углях*» [9, с. 215].

Обсуждая особенности нормированных по хондриту кривых распределения РЗЭ в Минусинском бассейне, томские геологи отметили три особенности: а) присутствие Ce-максимума; б) отсутствие Eu-минимума; в) присутствие Lu-максимума²². Считают, что данные особенности обусловлены до-

²² По мнению В.В. Середина (личное сообщение, май 2005 г.) появление лютециевого максимума может быть артефактом – результатом аналитической ошибки.

минированием андезитобазальтов, базитов и карбонатов в источниках сноса в период угленакопления. Поскольку эти особенности резче проявлены в верхах разреза и слабее проявлены в его низах, предполагают, что *«это указывает на смену состава области питания осадочного бассейна от более кислого к более основному»* [9, с. 222].

В углях Кузбасса относительное накопление РЗЭ характеризует угли балахонской серии Р₁, что согласуется *«с фактом наличия в пределах данного стратиграфического уровня на юге территории обширных шлиховых ореолов монацита и других редкоземельных аксессуаров»*, что, в свою очередь, связывают с размывом субщелочных и щелочных гранитоидов в южном горно-складчатом обрамлении бассейна (массивы Ортонский, Мустагский, Тайдонский и др.) [6, с. 130]. При этом в балахонской серии содержания Σ РЗЭ нарастают вверх по разрезу в последовательности свит: промежуточная → ишановская → кемеровская → усятская [6, с. 124], но эта тенденция осложняется минимумами в углях ишановской свиты.

Источник РЗЭ в жиганских углях якутские геологи усматривают в пермтриасовых толщах Верхоянья, где по данным геологических съемок 1950–1970 гг. уже давно наметился «редкоземельный пояс Верхоянья» [101, с. 68], хотя природа этого феномена, насколько нам известно, остается непонятной. Однако по мнению В.В. Середина, обнаружившего значительное сходство минерализации жиганских и приморских углей, природа РЗЭ-оруденения, скорее всего, эпигенетическая гидротермальная [245].

Накопление РЗЭ в бурых углях Житавского бассейна Польши можно связывать с сингенетичным размывом мощной КВ по фундаменту, сложенному метаморфическими и магматическими породами Судет и Рудных гор [591].

Вулканогенный источник РЗЭ

Поскольку Эльгинское месторождение в Южной Якутии – это самый яркий пример мощного вулканизма, синхронного углеобразованию [90], то есть все основания связывать аномальное накопление РЗЭ и Sc в этих углях с вулканизмом – либо за счет выщелачивания пирокластики в торфяных водах, либо вследствие разгрузки в торфяник вулканогенных гидротерм, либо обоими этими путями одновременно. В угленосных вулканотектонических грабенах Приморья источником РЗЭ в углях могли быть поствулканические гидротермы [249, 738].

Обсуждая данные об аномалиях РЗЭ в некоторых углях Забайкалья, В.В. Середин пишет: *«Учитывая наличие в угленосной тигнинской свите горизонтов андезитов и андезито-базальтов, а также аномальное содержание в углях [Красночикийского месторождения – Я.Ю.] ... W, Cu, Sr и Mn, не исключено, что высокие концентрации РЗЭ здесь имеют эксфильтрационную природу»* [245, с. 494].

Накопление РЗЭ в неогеновых лигнитах бассейна Иоаннина в СЗ Греции [490, р. 125] можно связывать с присутствием в этих углях кислой пирокластики.

В четырех колонках по аппалачскому карбоновому пласту Fire Clay в восточной части штата Кентукки максимальное содержание РЗЭ + Y было обнаружено в пачке угля, непосредственно под тонштейном. Здесь содержания РЗЭ + Y составили 1965–4198 г/т золы, что выше, чем в самом тонштейне (511–565 г/т золы). Был сделан напрашивающийся вывод о том, что

тонштейн послужил источником РЗЭ + У для подстилающего угля. Концентратом РЗЭ + У оказался обнаруженный в двух профилях аутигенный монацит и отчасти циркон. Монацит заполняет трещинки в глинистом веществе и клеточные полости в витрене [552].

Гидрогенный источник РЗЭ

По представлениям В.В. Середина [249], тяжелые РЗЭ могут поступать в торфяник в составе не только сульфатных гидротерм, но и холодных углекислых вод. В отношении РЗЭ элементный состав таких вод – селективно обогащенный тяжелыми РЗЭ.

Комментируя данные о накоплении РЗЭ в финских [823] и некоторых других торфяниках, В.В. Середин пишет: «Это, очевидно, указывает на нетерригенную природу столь сильного обогащения этих торфяников РЗЭ и привнос их в растворенной форме с инфильтрационными, а, возможно, и с эксфильтрационными подземными водами» [245, с. 466].

В германиеносных бурых углях Павловского месторождения (Приморье) РЗЭ не коррелируются с германием. По мнению В.В. Середина [243, с. 276], «основное количество РЗЭ ... было привнесено, по-видимому, после завершения процессов углефикации и обусловлено новой вспышкой вулканической и гидротермальной активности в плиоцен-раннечетвертичное время».

Изучение распределения РЗЭ по разрезу угленосной толщи показывает, «что эти растворы циркулировали главным образом в плиоценовом аллювии, но могли проникать по горизонтам слаболитифицированных миоценовых песчаников и глубоко в толщу угленосных отложений. Угольные пласты, по-видимому, были менее проницаемы для таких растворов, чем грубообломочные отложения. Это определило аномальное накопление У и HREE в самом верхнем маломощном пласте, залегающем вблизи подошвы плиоценовых аллювиальных отложений, и спорадическое обогащение кровли самого нижнего пласта и перекрывающих его углистых песчаников. Сходство РЗЭ-спектров участков пластов, аномально обогащенных этими элементами, со спектрами ископаемой древесины, захороненной в миоценовых и плиоценовых песчаниках, в том числе и с низкими концентрациями Ge, позволяет сделать вывод об эпигенетической природе аномальных накоплений РЗЭ в германиеносных пластах» [243, с. 279].

РЗЭ как индикатор условий угленакопления

Как недавно показал В.В. Середин [249], все угли по содержаниям РЗЭ могут быть разделены на четыре типа. В основе данной типизации лежит «спектр» индивидуальных лантаноидов. Оригинальной особенностью методики В.В. Середина является нормировка спектров РЗЭ в углях не по хондриту, а по такому эталону, которым является «средний уголь США». Для последнего, как показал Р. Финкельман [470], хондритнормированное распределение очень близко к таковому для «среднего сланца Северной Америки» (NASC). Это обстоятельство отражает низкую в среднем углефилльность РЗЭ в углях США – преобладание в них кластогенной фракции РЗЭ – РЗЭ_{тер} (терригенной, в основном глинистой) или реже РЗЭ_{вулк} (пирокластической).

При такой нормировке обозначились четыре типа распределения, которые получили соответствующую индексацию: N (normal), L (light, LREE), M (middle, MREE), H (heavy, HREE).

Таблица 21

Содержания РЗЭ (г/т) в некоторых углях с N-типом распределения РЗЭ
(по В.В. Середину, 2001 г. [249, с. 242])

| Место взятия пробы | A ^d , % | La | Ce | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb | Yb | Lu |
|---|--------------------|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|
| США | 13.1 | 12 | 21 | 9.5 | 1.7 | 0.4 | 1.8 | 0.3 | 0.95 | 0.14 |
| Павловское месторождение, пласт I, мощность 1.7 м | 12.9 | 16 | 28 | 12 | 2.2 | 0.2 | 2.2 | 0.4 | 1.2 | 0.2 |

Угли с N-типом распределения РЗЭ имеют нормированные отношения La/Yb, La/Sm, Gd (Tb)/Yb близкие к единице, конфигурация их спектров подобна спектру среднего сланца NASC. Если бассейны окружены кислыми породами, то угли наследуют отрицательную европиевую аномалию. Степень углефилльности РЗЭ в таких углях низкая, и, соответственно, хорошо проявлена позитивная корреляция содержаний РЗЭ с зольностью углей. Все это «может указывать на то, что N-тип распределения РЗЭ формируется под влиянием недифференцированного терригенного сноса с обрамления бассейнов, сложенного сланцами и (или) гранитоидами» [249, с. 240].

Против ожиданий оказалось, что N-тип распределения РЗЭ довольно редок (табл. 21). В качестве примеров В.В. Середин называет некоторые угли Приморья, Канады (Саскачеван) [357], Турции [691] и Греции [484].

L-тип отличается относительным обогащением легкими лантаноидами, что дает нормированное отношение La/Yb > 1. Опять-таки, если в обрамлении бассейна доминируют гранитоиды, то угли наследуют от терригенной золы отрицательную Eu-аномалию. Степень углефилльности РЗЭ в таких углях более высокая, чем в углях N-типа, и в 2–3 раза может превышать средние содержания в углях США (табл. 22).

Таблица 22

Содержания РЗЭ (г/т) в некоторых углях с L-типом распределения РЗЭ
(по В.В. Середину, 2001 г. [249, с. 242])

| Место взятия пробы | A ^d , % | La | Ce | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb | Yb | Lu |
|--|--------------------|------|------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Павловское месторождение, пласт I, мощность 1.1 м | 18.3 | 35.6 | 57.6 | 20.8 | 3.8 | 0.2 | 2.1 | 0.5 | 1.7 | 0.3 |
| Липовецкое месторождение, пласт Рабочий-2, мощность 1.4 м | 16.8 | 28.7 | 47.7 | 21.3 | 4.7 | 0.6 | 3.8 | 0.6 | 1.6 | 0.2 |
| Партизанское месторождение, шахта Северная, пласт ш ₁₉ , мощность 1.5 м | 44.0 | 42.6 | 63.7 | 25.5 | 5.1 | 0.8 | 2.7 | 0.4 | 1.3 | 0.2 |
| Ургальское месторождение, пласт в31, мощность 3.36 м | 23.5 | 16.6 | 28 | 12.8 | 2.8 | 0.4 | 2.6 | 0.4 | 1.1 | 0.2 |
| Кузбасс, Сибиргинский разрез, пласт VI, мощность 2.05 м | 27.7 | 41.3 | 62 | 25 | 5 | 0.6 | 4.3 | 0.7 | 1.7 | 0.2 |

В качестве примеров называются некоторые пласты Кузбасса, Хабаровского края, Приморья, некоторые карбоновые угли Канады [363], разновозрастные угли Китая [723], некоторые бурые угли Турции [691] и Греции [484]. Приуроченность легких РЗЭ к глинистому веществу и нередкое присутствие в углях микроминеральных РЗЭ-содержащих фосфатов (монацит, гояцит, горсейксит) *«позволяют связывать формирование L-типа ... с приносом РЗЭ в бассейны угленакопления в основном в составе глинистых минералов и LREE-фосфатов. Основным источником РЗЭ..., по-видимому, являлись коры выветривания по кислому субстрату...»* [249, с. 240–241].

M-тип отличается относительным накоплением средних лантаноидов, поэтому величины нормированных отношений $La/Sm < 1$, а $Gd(Tb)/Yb \rightarrow 1$. Спектры РЗЭ часто имеют куполообразную форму, Eu-аномалия может быть как отрицательной, так и положительной. Как правило, РЗЭ в таких углях отличаются высокой органофильностью, их содержания могут в 8 раз превышать средние содержания в углях США (табл. 23).

В качестве примеров называются ряд бурых углей Приморья, некоторые карбоновые пласты Сиднейского бассейна Канады [363], лигниты Калифорнии [475], а также, предположительно – палеогеновые лигниты Северо-Богемского бассейна Чехии [374]. Высокая органофильность РЗЭ в углях М-типа требует поступления их в торфяник или бурый уголь в составе кислых вод, которые *«характеризуются не только селективным накоплением MREE, но и значительно более высокими суммарными концентрациями РЗЭ, по сравнению с близонейтральными и щелочными поверхностными водами. Максимальные содержания РЗЭ фиксируются в кислых сульфатных термальных водах ряда вулканических областей...»* [249, с. 241].

H-тип отличается относительным накоплением тяжелых лантаноидов, поэтому величина нормированного отношения $La/Yb < 1$. По форме спектров РЗЭ В.В. Середин считает возможным выделять два подтипа, отличающиеся содержанием иттербия: подтип (а), с величинами нормированных отношений $La/Sm < 1$, $Gd(Tb)/Yb < 1$, и подтип (б), с $La/Sm < 1$, $Gd(Tb)/Yb \sim 1$. Отмечаются цериевые и европиевые аномалии различной амплитуды и знака (табл. 24).

Таблица 23

Содержания РЗЭ (г/т) в некоторых углях с М-типом распределения РЗЭ
(по В.В. Середину, 2001 г. [249, с. 242])

| Место взятия пробы | A ^d , % | La | Ce | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb | Yb | Lu |
|--|--------------------|------|-------|------|------|-----|------|-----|-----|-----|
| Чернокаменское месторождение, безымянный пласт, мощность 0.8 м | 37.0 | 36.6 | 81.2 | 42 | 10 | 1.3 | 11.3 | 1.5 | 3.9 | 0.4 |
| То же, мощность 0.5 м | 35.0 | 25.8 | 57.8 | 27.4 | 7 | 2 | 9 | 1.3 | 2.7 | 0.3 |
| То же, мощность 0.6 м | 45.0 | 12.9 | 28.6 | 14.3 | 3.6 | 1.7 | 5 | 0.8 | 1 | 0.1 |
| То же, мощность 0.6 м | 7.0 | 7.4 | 11.5 | 6.4 | 1.6 | 0.3 | 2 | 0.3 | 0.6 | 0.1 |
| То же, мощность 0.5 м | 5.5 | 34 | 59 | 38 | 7.6 | 0.4 | 8 | 1.2 | 2.6 | 0.3 |
| Раковское месторождение, пласт III, мощность 3.5 м | 23.1 | 91.3 | 164.6 | 81.4 | 19.2 | 2.2 | 15.8 | 2.5 | 6.2 | 0.9 |

Таблица 24

Содержания РЗЭ (г/т) в некоторых углях с Н-типом распределения РЗЭ
(по В.В. Середину, 2001 г. [249, с. 242])

| Место взятия пробы | A ^d , % | La | Ce | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb | Yb | Lu |
|--|--------------------|-------|-------|-------|------|-----|------|------|------|-----|
| <i>Подтип а</i> | | | | | | | | | | |
| Павловское месторождение, пласт I, мощность 2.7 м | 16.6 | 16.7 | 30.9 | 16.5 | 4.2 | 0.3 | 5.7 | 1 | 4.8 | 0.8 |
| Чернокаменское месторождение, безымянный пласт, мощность 0.5 м | 13.4 | 27.1 | 53.2 | 28.8 | 7.2 | 1.3 | 10.7 | 2.3 | 16.7 | 2.8 |
| Ср. Бикинское месторождение, безымянный пласт, мощность 2.7 м | 27.7 | 13.1 | 24.1 | 12.2 | 2.9 | 0.5 | 2.8 | 0.5 | 2.6 | 0.5 |
| Реттиховское месторождение, пласт III, мощность 1.1 м | 31.7 | 15.6 | 30.2 | 16.2 | 4 | 0.7 | 4.6 | 0.9 | 5.1 | 0.8 |
| Ильницкое месторождение, товарная продукция | 15.8 | 4 | 10.5 | 7.8 | 2.5 | 0.6 | 3.4 | 0.7 | 4.3 | 0.7 |
| Кизеловский бассейн, шахта Ключевская, пласт 9, мощность 0.76 м | 26.0 | 12.5 | 28.6 | 18.3 | 5.3 | 1 | 4.3 | 0.8 | 3.9 | 0.6 |
| То же, шахта Широковская, пласт не указан, мощность 1.1 м | 11.1 | 3.3 | 8.2 | 6.9 | 1.8 | 0.5 | 1.9 | 0.4 | 2 | 0.3 |
| <i>Подтип б</i> | | | | | | | | | | |
| Павловское месторождение, пласт I, мощность 1.6 м | 16.9 | 101.7 | 120 | 100.1 | 31.3 | 1.6 | 61.3 | 10.3 | 32.9 | 4.7 |
| Реттиховское месторождение, пласт III, мощность 0.9 м | 27.8 | 123.5 | 250.1 | 150.3 | 41.7 | 8.6 | 48.2 | 8.5 | 30.8 | 4.4 |
| Чернокаменское месторождение, безымянный пласт, мощность 1.05 м | 24.0 | 28.2 | 59.5 | 35.8 | 10 | 0.6 | 9.5 | 1.6 | 5.7 | 0.8 |
| Партизанское месторождение, шахта Центральная, пласт 22, мощность 1.25 м | 23.0 | 9 | 18.4 | 10.4 | 2.7 | 0.2 | 3.9 | 0.7 | 2.6 | 0.4 |
| Кизеловский бассейн, шахта Центральная, товарная продукция | 23.7 | 17.1 | 32.7 | 17.3 | 4.3 | 0.8 | 3.8 | 0.7 | 2.2 | 0.3 |
| Кузбасс, шахта им. Шевякова, пласт XI, мощность 1.7 м | 16.6 | 13.7 | 24.6 | 12.1 | 2.8 | 0.4 | 2.6 | 0.4 | 1.5 | 0.2 |

Угли Н-типа могут быть и обычными, но чаще являются аномальными по содержанию РЗЭ (металлоносными), поэтому в них может проявляться, (но чаще не видна), ясная корреляция содержаний РЗЭ с зольностью. В качестве примеров называются некоторые угли Приморья, Закарпатья, Кузбасса, Болгарии [445], Турции [691], Греции [484], штата Кентукки в США [552]. В формировании углей Н-типа с околосларковыми содержаниями РЗЭ, по-видимому, преобладало глинистое вещество терригенной золы как носитель РЗЭ, тогда как формирование металлоносных углей с рекордными уровнями накопления РЗЭ (как в бурогольных месторождениях Приморья), как предполагает В.В. Середин, происходит при длительной разгрузке в торфяник углекислых вод с повышенными содержаниями HREE (типа Нарзана или Виши) с последующим связыванием РЗЭ органическим веществом торфа.

Важным результатом обобщения В.В. Середина является обнаруженная им *латеральная изменчивость типов распределения РЗЭ*: «Угли с различным типом распределения РЗЭ и уровнем их концентраций встречаются не только в пределах одного месторождения, но даже в разных сечениях одного и того же угольного пласта. Это указывает на существенные пространственные вариации в характере процессов, определяющих геохимию РЗЭ в углях конкретных месторождений» [249, с. 241]. Объяснение этого феномена напрашивается в терминах многофакторной системы геохимии РЗЭ в углях: доминирование «чистых» N-, L-, M-, H-типов требует доминирования только одного фактора, тогда как *смена факторов во времени или пространстве приведет к латеральной или вертикальной дифференциации углей с разным типом распределения РЗЭ*. Кроме того, если распределение РЗЭ не специфично (т. е. не укладывается в данную типизацию), то это может указывать на одновременное влияние нескольких факторов.

Например, в Минусинском бассейне установлена определенная фаціальная зависимость площадного распределения РЗЭ: «Для угольных пластов Черногорского месторождения, где отчетливо просматривается смена палеофаціальных условий угленакопления от фаций аллювиальной равнины до прибрежных озерно-болотных фаций, отмечено постепенное понижение лантан-иттербиевого отношения вверх по разрезу..., что свидетельствует об относительном увеличении доли более углефильных тяжелых лантаноидов по сравнению с менее углефильными легкими» [9, с. 210].

Таким образом, особенности геохимии РЗЭ в углях, как и предполагали некоторые исследователи в «эпоху до ИНАА», действительно могут выступать в качестве индикаторов условий угленакопления.

2.4. ИТТРИЙ

Первые данные о содержаниях Y в угле появились в 1931 г: в золе двух образцов силезского и английского углей обнаружили 4 г/т Y [511]. В дальнейшем Е. Тило нашел очень много Y в золе ультрамалозольного угля из Северного Стаффордшира – 400 г/т [776]. К 1933 г. Гольдшмидт и Петерс проанализировали еще около десятка образцов английских, немецких и швейцарских углей, где определили Y от 0.16 до 39 г/т угля или от 8 до 400 г/т золы [510]. Среднее содержание Y в «богатых золах» Гольдшмидт

оценил в 100 г/т, что по меньшей мере втрое превышает кларк Y в литосфере, эти данные показали, что этот элемент может накапливаться в углях.

2.4.1. ПРОБЛЕМА АНАЛИЗА

По своим химическим свойствам иттрий очень близок к лантаноидам, в частности, является почти полным геохимическим аналогом тяжелого лантаноида иттербия. В прежние годы, когда определение редкоземельных элементов было весьма сложной аналитической проблемой, анализ на лантаноиды как правило сопровождался и анализом на иттрий. Однако в последнее десятилетие 20-го века общедоступным стал инструментальный нейтронно-активационный анализ углей без озоления. В этом анализе определяют 7–10 лантаноидов, но не определяют иттрий! *В результате сложилась парадоксальная ситуация, когда в литературу хлынул поток определений даже таких редких элементов, как тяжелые лантаноиды (например Tb, Lu) – тогда как банк количественных аналитических данных по иттрию продолжает оставаться небольшим и пополняется медленно* (главным образом, за счет новейших определений методом ICP-MS). Главную часть банка данных по-прежнему составляют результаты полуколичественных определений иттрия методом эмиссионного спектрального анализа.

2.4.2. ОСОБЕННОСТИ ГЕОХИМИИ ИТТРИЯ В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА

Несмотря на большое сходство Y с лантаноидами, поведение его в зоне гипергенеза отличается некоторыми особенностями. Будучи наименее основным из всех РЗЭ, он выносится из кор выветривания на ранней (щелочной) стадии, вследствие чего элювиальные продукты обогащаются более основными цериевыми РЗЭ [15, с. 135–136].

Вследствие меньшей основности и соответственно меньшего рН гидролиза (6.5–7.0) и самого низкого произведения растворимости гидроксида ($< 10^{-24}$) Y и его аналог Yb являются более сильными комплексообразователями, нежели La и Ce (III) [142, с. 92]. Это значит, что следует ожидать и более энергичной миграции их в составе гуминовых комплексов и более прочного связывания в углях.

Иттрий в торфах

В торфах бывшего СССР содержится в среднем 2.7 г/т Y (и 0.2 г/т Yb) [302, с. 125], однако в районе развития архейских редкометалльных пегматитов в золе торфов находили 65–200 г/т Y [232].

В ближе не охарактеризованном сухом торфе содержится 0.8 г/т Y, в растениях-торфообразователях 0.03 г/т [231], что в общем согласуется с оценкой зольного кларка Y в растениях на уровне около 1 г/т [267], но на рудных аномалиях в золе лиственницы даурской (*Larix Dahurica*) находили до 0.01 % Y и Yb [309, с. 40].

В золе торфов юга Западной Сибири, в среднем по 2065 анализам, содержится 13 г/т Y [160].

В межгорном торфянике Филиппи (греческая Македония) по шести пробам содержания Y составляют 4.5–36.0 г/т золы [584, р. 1479]; при средней зольности 34.3 % это дает в среднем 22.7 г/т золы Y.

Приведенные данные показывают возможность сингенетического накопления иттрия в углях – на торфяной стадии.

2.4.3. ОЦЕНКИ УГОЛЬНЫХ КЛАРКОВ

Вычисленные в 1985 г. угольные кларки Y составляли $(7-6) \pm 1$ г/т угля и $(37-47) \pm (6-10)$ г/т золы, соответственно для бурых (первая цифра) и каменных (вторая цифра) углей [331, с. 48].

Эти оценки для иттрия очень близки к среднему для углей США – 8.5 г/т [470], но заметно ниже цифры, предлагавшейся Д. Свейном – 15 г/т [768, р. 174]. В углях бывшего СССР содержится в среднем 10 г/т Y [302, с. 125]. По данным эмиссионных спектральных анализов около 600 проб средние содержания иттрия в 13 болгарских месторождениях колеблются от 3.7 (каменные угли, Белоградчик) до 54 г/т (бурые угли, Елхово) [460], с общим средним, по-видимому, близким к 20 г/т, что надо расценить как повышенное содержание. Согласно оценкам В. Боушки и И. Пешака [374], кларк Y (среднее геометрическое по 3279 анализам) для бурых углей мира составляет 6 г/т, а для миоценовых лигнитов Северо-Богемского бассейна (32 анализа) – 8.6 г/т. По данным 760 анализов ближе не охарактеризованных китайских углей, фоновые содержания Y находятся в интервале от 4 до 16 г/т, при среднем арифметическом 8 г/т [557, р. 45].

2.4.4. НОВЫЕ ОЦЕНКИ

Новый расчет кларков Y , выполненный М.П. Кетрис в 2004 г., показал, что подключение к оценке большого количества новых анализов по ранее слабо изученным (или вовсе не изученным) углям привело к следующим результатам (рис. 15):

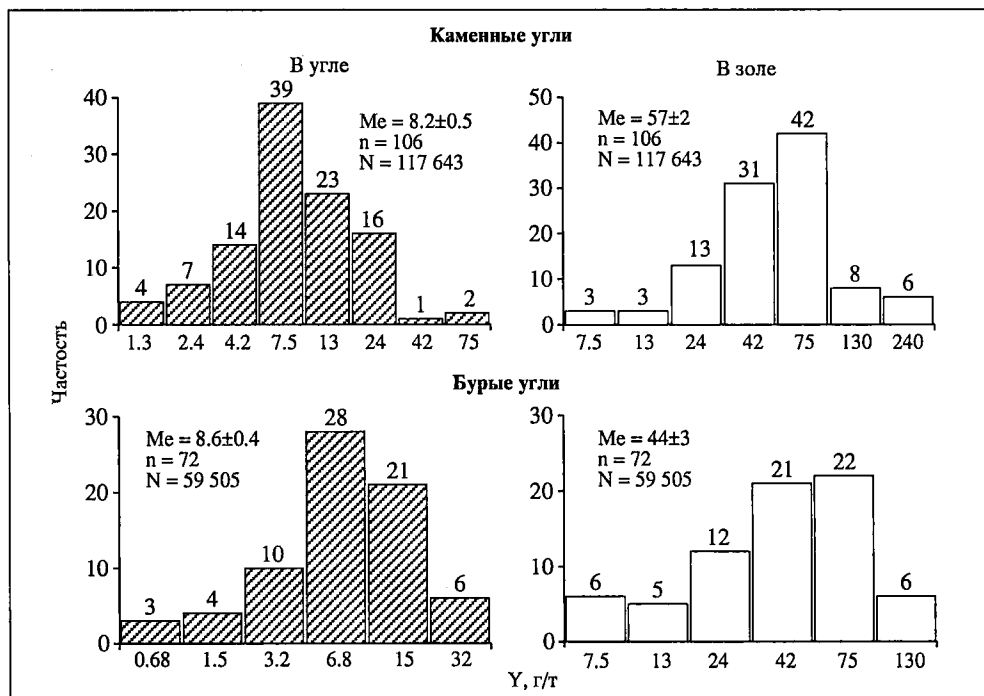


Рис. 15. Частотное распределение Y в углях мира.
N – число анализов, n – число выборок, Me – медианное содержание

бурые угли (72 выборки, около 59.5 тыс. анализов): 8.6 ± 0.4 (уголь) и 44 ± 3 (зола);

каменные угли (106 выборок, около 117.6 тыс. анализов): 8.2 ± 0.5 (уголь) и 57 ± 2 (зола).

Таким образом, кларк Y в углях почти не изменился, хотя и несколько вырос. Повысился и средний зольный кларк ($42 \Rightarrow 51$). Судя по этим данным, между бурыми и каменными углями нет систематического различия по содержаниям иттрия, но золы каменных углей в среднем богаче иттрием, чем золы бурых.

Коэффициент углефилльности

Принимая кларк Y в осадочных породах 25 г/т²³ и общий зольный кларк Y 51 г/т, получим значение зольного КК Y (коэффициента углефилльности) равное $51/25 \sim 2.1$. Таким образом, на уровне мировых угольных кларков иттрий аттестуется как умеренно углефилльный элемент.

2.4.5. НЕКОТОРЫЕ УГЛИ, ОБОГАЩЕННЫЕ ИТТРИЕМ

На фоне околоскларковых содержаний Y отмечаются месторождения и даже бассейны, где его содержания в 2–3 раза превышают угольный кларк. Среди бурых – это миоценовые угли Приморья [243, 252, 738], угли Шпицбергена [182, 385], западных штатов США [702, 840], некоторые швейцарские [510], некоторые турецкие [341], а среди каменных – некоторые аппалачские [472, 842], английские и германские [510].

Россия: разные угли

Согласно российскому нормативу 1996 г., в качестве «минимального содержания, определяющего возможную промышленную значимость товарных энергетических углей», принято содержание Y 15 г/т угля и 75 г/т золы [89, с. 14]. Эти оценки, мало отличающиеся от кларка иттрия в углях, явно занижены. Согласно современной оценке [245], угли могут представить промышленный интерес при содержании Y не ниже 300 г/т золы.

Подмосковный бассейн: визейские бурые угли. В товарной продукции при фоновых содержаниях иттрия около 15 г/т отмечались аномалии на уровне 85–100 г/т [185, с. 120].

Кизеловский бассейн: визейские каменные угли. В полуметровом (неназванном) угольном пласте Кизеловского бассейна методом ICP-MS была зафиксирована аномалия Y – 45 г/т [271], но дополнительной информации нет.

Таймырский бассейн: метаантрациты и графиты. Повышены средние содержания Y в метаантрацитах Таймырского бассейна, они составляют 32 г/т (максимальные – до 150 г/т). В угольных графитах также много Y, соответствующие цифры составляют 33 и 100 г/т [58, с. 214–215].

Западно-Сибирский бассейн: палеогеновые лигниты. По данным томских геологов, в лигнитах юрковской и верхних слоев сымской свит Западно-Сибирского бассейна содержание Y достигает 1500 г/т [13].

Канско-Ачинский бассейн: юрские бурые угли. При среднем содержании Y в юрских углях камалинской (нижнеитатской) подсвиты Кан-

²³ Методика расчета кларков РЗЭ в осадочных породах описана в разделе «Редкие лантаноиды», с. 122–123.

ско-Ачинского бассейна всего 4 г/т аномальное содержание достигает 100 г/т [278, с. 84].

Минусинский бассейн: карбоновые и пермские каменные угли. По данным 333 анализов, средние содержания Y в трех месторождениях карбоновых и пермских каменных углей Минусинского бассейна несколько повышены и составляют 6.1 г/т (Бейское месторождение, $n = 57$), 17.3 г/т (Изыхское, $n = 103$) и 10.9 г/т (Черногорское, $n = 173$). Наибольшая аномалия Y составляет 60 г/т или 680 г/т в пересчете на золу; она зафиксирована в пласте 19 на Бейском месторождении [9].

Ленский бассейн: меловые угли. На Жиганском месторождении зрелых бурых углей в сборной пробе (составленной из 14 проб, взятых из четырех пластов) с зольностью 13.7 %, было определено 46 г/т Y (в угле) и 333 г/т Y (в золе). В секционной пробе, отобранной из пласта 21 мощностью 2 м в интервале 0.4–0.6 м от его подошвы, было определено 105 г/т Y (в угле) и 542 г/т Y (в золе) [245].

Иркутский бассейн: юрские бурые угли. В монографии «Угольная база России» [278, с. 391] приведено «среднее содержание Y » в золе юрских бурых углей Азейского месторождения, составляющее 200 г/т. Несмотря на явную аномальность данной цифры (вызывающей большое сомнение) она никак не комментируется. Более того, авторы-составители «Угольной базы» пишут, что «среднее содержание малых элементов в углях Иркутского бассейна невысокое» [278, с. 392].

Забайкалье: меловые угли. По данным, появившимся в томе III «Угольной базы России» (2001), аномальные концентрации иттрия отмечены на некоторых месторождениях Забайкалья. Так, по свидетельству В.В. Середина, на Читкандинском, Татауровском, Харанорском и Красночикоиском месторождениях (пласт «V») фиксировались аномалии иттрия 500–600, 345, 275 г/т угля, и до 375 г/т золы соответственно [245, с. 494].

Дальний Восток: миоценовые бурые угли. «В разобитенных по площади пробах» миоценовых бурых углей на Сергеевском месторождении Верхнего Приамурья (Амуро-Зейский район) отмечены «повышенные концентрации... иттрия и иттербия», которые, как полагают, «промышленного интереса... не представляют» [201, с. 326]. К сожалению, никаких конкретных данных не сообщается.

В 35 пробах из четырех пластов миоценовых бурых углей, вскрытых двумя скважинами на Павловском месторождении Приморья, содержание Y в германиеносных углях (участок «Спецугли») заметно выше, чем в обычных «энергетических углях» этого месторождения, г/т [243]:

В трех относительно малозольных тонких пластах (0.40–0.70 м) со средней зольностью ~ 16 %, в среднем²⁴ 41.6

В мощном пласте (5.2 м) со средней зольностью 31.5 %, в среднем 26.9

В двух пластах неметаллоносных «энергетических» углей (1.7 и 2.2 м) со средней зольностью ~ 15 %, в среднем²⁵ 11

Максимальное содержание Y зафиксировано в одной пробе из верхнего пласта IIIн, мощностью 0.6 м, с зольностью 50.4 % – 126.0 г/т.

Украина: карбоновые каменные угли

Угли ЮЗ Донбасса, приуроченные к крыльям Главной антиклинали, осложненной Центральным Донецким разломом, считаются геохимически аномальными. В пласте i_2 содержание Y достигает 112 г/т [191].

²⁴ Наш расчет.

²⁵ Наш расчет.

Казахстан и Киргизия: юрские бурые угли

По данным, сведенным В.В. Серединым, мощные аномалии У зафиксированы на среднеазиатских инфильтрационных уран-угольных месторождениях: Шубаркольском – до 1400 г/т, Кольджатском до 690 г/т, и Нижне-Илийском – до 420 г/т [245, с. 483].

Болгария – палеогеновые бурые угли

В золе верхнеэоценовых углей Пчеларовского месторождения содержится 234 г/т У, а в золе витрена из этих углей еще больше – 413 г/т [452].

Польша: карбоновые каменные угли

Почти втрое против зольного кларка повышено содержание У в углях Люблинского бассейна Польши. По выборке 179 проб, представляющих 28 пластов со средней зольностью ~ 15 %, среднее содержание У составляет ~ 121 г/т золы при максимальном – 236 г/т. Корреляционная связь У с Sr, Rb, K₂O, Na₂O [392] может иметь разные причины (фосфаты? глинистое вещество? плагиоклазы?).

Греция: неогеновые лигниты

В плейстоценовых лигнитах месторождения Drama в греческой Македонии содержится У 28–298 г/т [695].

Китай: верхнепермские каменные угли

На месторождении Zhijin (запад провинции Гуйчжоу) угольный пласт № 9 мощностью 0.91 м со средней зольностью 35.02 %. был охарактеризован 15 среднепластовыми борздовыми пробами, выявившими аномалию У – в среднем 79 г/т [415].

В сернистых углях автономного региона Guangxi в южном Китае, по четырем пластам (4 пластовых и 11 секционных проб) из четырех действующих шахт среднее содержание У составляет 95 г/т. Максимальное содержание – 166 г/т и 965 г/т в пересчете на золу²⁶ – отмечено в шахте Suhe, в пласте № 4 мощностью 1.3 м – в его средней секции длиной 0.7 м, с зольностью 17.2 % и S_{общ} 5.5 % [832].

США: карбоновые каменные угли

В тонком (< 0.5 м) пласте Амос (СЗ Кентукки, Иллинойский бассейн) фоновое содержание У по данным девяти анализов составляет 1–8 г/т. Однако вследствие весьма низкой зольности угля (A^d < 6 %) пересчет на золу дает в семи пробах сильные аномалии У в диапазоне 100–360 г/т. Максимальное содержание зафиксировано в припочвенной секции длиной 32 см, с зольностью 1.68 % [554, р. 40].

2.4.6. УГОЛЬНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ

В среднем по 12 выборкам (1170 анализов) золы угольных включений содержат 160±87 г/т У [311, с. 106], что примерно вчетверо выше зольного кларка У для углей в пластах. Например, в золе углефицированного ствола, сложенного витреном (A^d = 6 %) и захороненного в нижнемеловых дельтовых песках на р. Чаакыйя (Прикутский район Ленского угленосного бассейна), содержится 745 г/т У [310]. В золе лигнитизированной древесины, захороненной в плиоценовых галечниках вскрыши Павловского бурого угольного месторождения в Приморье, в среднем по анализам 12 образцов определено 341 г/т У, максимальное содержание достигает 1000 г/т [254].

²⁶ Наш пересчет.

В Западной Сибири, в ореолах выклинивания зон пластового окисления содержание Y в бурых углях может достигать 1500 г/т [299, с. 672]. Не исключено, однако, что данная цифра относится к золе, а не к углю, и к угольным включениям, а не к пластам (?).

Накопление Y хорошо видно на примере изученного Гр. Ескенази [456] обломка ствола витренизированной древесины (обломок ствола 3.5×0.15 м), залегающего в олигоценовых туфах (д. Тополово, Восточные Родопы, Болгария), г/т:

| | |
|---|-----|
| Зола включения (три пробы со средней зольностью 20.3 %) | 327 |
| Туф | 36 |

Как видим, в данном случае зольный КК иттрия равный 9, намного выше по сравнению с кларковым зольным КК для бурых углей, составляющим около 1.8.

Особый интерес представляет селективное накопление Y (и Yb) в угольных включениях по сравнению с лантаном. По данным анализов пластовых углей и включений Великих Северных Равнин в США [840] видно, что в пластах средние содержания Y и La составляют 130 и 100 г/т, отношение Y/La близко к 1.2:1. Во включениях соответствующие средние (вычисленные нами по 15 анализам из первоисточника), составляют 700 и 76 г/т, величина Y/La ~ 9.2:1, причем содержания Y в золе доходят до 2000, а La только до 200 г/т.

Вероятной причиной сдвига отношения Y/La американские геохимики считают большую устойчивость и меньшую растворимость хелатного комплекса с ОВ у иттрия, чем у лантана. При этом они считают оба элемента компонентами растительной золы! Чтобы объяснить такую разницу отношения, они вынуждены допустить для лантана – выщелачивание, а для иттрия, наоборот, дополнительное поглощение. Однако идея выщелачивания сомнительна; главным фактором сдвига отношения в пользу Y почти на порядок было, конечно, сорбционное обогащение им захороненной древесины. Очевидно, что в ней на ранней стадии углефикации образовались специфические ОВ, способные мощно поглощать из поровых вод не только Ge, но и Y.

2.4.7. ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ

Тот факт, что коэффициент углефильности иттрия превышает единицу, а также мощные концентрации Y в золах угольных включений, показывают, что в углях имеется аутигенная добавка иттрия – в виде виртуальных фракций сорбционной ($Y_{\text{сорб}}$) и/или растительной ($Y_{\text{био}}$), имеющих скорее всего модальную органическую форму ($Y_{\text{орг}}$), а также, вполне вероятно – минеральную форму аутигенных фосфатов ($Y_{\text{фосф}}$). Кроме того, минеральный иттрий ($Y_{\text{мин}}$) может присутствовать в кластогенной золе – в составе акцессорных минералов и глинистого вещества.

Соотношение форм

По имеющимся данным, соотношение органической ($Y_{\text{орг}}$) и минеральной ($Y_{\text{мин}}$) форм иттрия весьма изменчиво в разных углях. Согласно П. Зубовику, средняя величина сродства Y к угольному ОВ, определенная путем фракционирования углей по плотности («organic affinity»), умеренная и со-

ставляет 53 % [837]. Такое соотношение подсказывает, что в одних углях может преобладать форма $Y_{\text{мин}}$, а в других – $Y_{\text{орг}}$.

Например в опытах по фракционированию некоторых редкоземельных углей России концентрация Y , подобно лантану и скандию, нарастала от легких к тяжелым фракциям. По мнению А.З. Юровского, это «является следствием преимущественного накопления иттрия в неорганической части твердых топлив» [335, с. 175].

В нижнемеловых германиеносных углях Тарбагатайского месторождения (Западное Забайкалье) по шести пробам содержания Y составляют от < 3 до 9.5 г/т угля. Сложное распределение Y по фракциям и повышенное содержание в углестом аргиллите (90 г/т) [200, с. 408–409] указывает на присутствие форм $Y_{\text{орг}}$ и $Y_{\text{мин}}$ с вероятным доминированием последней.

Статистическая обработка анализов 24 проб типовых углей, представляющих основные бассейны Великобритании, показала, что главным носителем иттрия является иллит [757].

В пермских каменных углях Нового Южного Уэльса (бассейн Gunnedah, Австралия), иттрий находится в минеральной форме, причем считают, что часть Y – терригенная, а часть – пирокластическая [802].

На содержание Y были проанализированы три образца пиритов из среднекарбонových угольных пластов Северного Китая: один нодулярный (~ 8 г/т) из темных алевролитов, и два слоистых из самих углей (3–7 г/т) [634, р. 305–306]. Поскольку присутствие иттрия в самом пирите объяснить трудно, можно предположить, что здесь имеется какой-то иной носитель иттрия, например органическое вещество или фосфат.

Сравнительно малозольные угли Печорского бассейна, образовавшиеся в кислой среде олиготрофного торфяника, и более зольные сернистые угли, возникшие в евтрофном, более щелочном и аэрируемом торфянике, заметно различаются по соотношению виртуальных фракций иттрия (и иттербия). Для иттрия отношения концентраций $Y_{\text{сорб}}:Y_{\text{тер}}$ равны 1:2 и 1:1 соответственно [225]. Таким образом, концентрации сорбционной фракции этих элементов увеличиваются по мере подщелачивания среды палеоторфяников, как и для большинства других углефильных элементов.

Суббитуминозный испанский уголь с зольностью 26.5 %, сжигаемый на крупной ТЭС с мощностью 1050 МВт, содержит 11.5 г/т Y . Путем статистической обработки данных минералогических и химических анализов плотностных фракций было рассчитано распределение Y в угле: 48 % в ОВ, 52 % в алюмосиликатах.

В золе карбонového пласта каменного угля Danville Coal Member (Индиана), опробованного четырьмя секциями (отвечающими петрографическим пачкам) на полную мощность 148 см, при средневзвешенном содержании Y 42 г/т, максимальное содержание (48 г/т) зафиксировано в средней, самой малозольной пачке (43–103 см от кровли, $A^d = 6.26$ %) [652]. Характерно, что в золе выделенной из угля этой пачки легкой фракции ($d \sim 1.55$ г/см³) содержание Y такое же – 47 г/т. Эти данные указывают, как нам кажется, на соизмеримые вклады минеральной и органической форм Y .

По оценке В.К. Беляева и др. (1991 г.) в бурых юрских углях Канско-Ачинского бассейна 81–85 % всего иттрия связано с угольным ОВ [291, с. 38]. Для углей двух разрезов Кузбасса этот показатель составляет 92 % [291, с. 40].

Расчеты чешских исследователей [600] показали, что доля формы $Y_{\text{орг}}$, определенная расчетным путем по анализам плотностных фракций двух ближе не охарактеризованных углей составляет, % от валового содержания в угле:

Бурый уголь Северо-Чешского бассейна – 77 (максимально возможная доля),

Каменный уголь Верхнесилезского бассейна – 36.

В бурых углях нижнеплиоценового месторождения Елхово (Болгария), по данным анализов 72 керновых проб из трех пластов, средние содержания Y несколько повышены против кларка бурых углей. В ряду «уголь ($A^d = 23.3\%$) \Rightarrow углистые породы ($A^d = 52.1\%$) \Rightarrow безугольные породы ($A^d = 86.0\%$)» содержания Y в угле и золе убывают [86], г/т:

Уголь 54 \Rightarrow 51 \Rightarrow 44

Зола 225 \Rightarrow 110 \Rightarrow 52

Такое распределение указывает на полное преобладание формы Y_{орг}. По такому же типу в этих углях распределены также V и Ge.

Микроминеральная форма

По данным Р. Финкельмана, полученным с помощью комбинированной техники SEM + EDS, «*существенные количества иттрия во многих углях присутствуют в виде обильных частиц ксенотима*» [471, р. 236]. Опираясь на эти данные, Д. Свейн заключает, что «*это, вероятно, дает хорошее основание для утверждения, что тонкозернистый ксенотим является главной формой нахождения Y во многих углях*» [768, р. 174].

В пласте Fire Clay концентратом иттрия оказался обнаруженный в двух профилях аутигенный монацит (и отчасти циркон), заполняющий трещинки в глинистом веществе и клеточные полости в витрине [552].

В плотностных фракциях двух астурийских каменных углей (СВ Испании), отличающихся только степенью метаморфизма, Y заметно обогащает золу легких фракций ($< 1.50 \text{ г/см}^3$), что может указывать на существенную добавку виртуальной фракции Y_{сorb}. Однако исследователи [710] на основании сходного распределения минерального CO₂ считают, что иттрий присутствует в карбонатной форме. Очевидно, что такое допущение требует непременно микроминеральной карбонатной формы – иначе Y не смог бы накопиться в золе легкой фракции.

Изменение формы нахождения

При термальном метаморфизме и/или при гипергенном окислении углей форма нахождения иттрия может изменяться, что ведет к его миграциям – привносу или выносу из углей.

Катагенез (угольный метаморфизм)

При мягком электродиализе (рН средней камеры ~ 5.5) газового донецкого угля и вмещающего аргиллита из угля в раствор перешло 1–10 % Y, а из аргиллита не перешло ничего. Такая (подвижная) форма Y трактуется В.Ф. Раздорозным как сорбированная. Эти данные позволяют построить примерный баланс форм Y в данном угле:

Иммобильный, в составе ОБ и минерального вещества угля..... до 90 %;

Сорбированный на органическом веществе угля..... до 10 %;

Сорбированный на минеральном веществе углянет

Преобладание иммобильного (прочно связанного – недиализуемого) Y, как полагает В.Ф. Раздорозный, указывает на раннее (дометаморфическое) поступление в уголь значительной его части [207]. Но эти же данные можно трактовать иначе – как указание на метаморфический переход части подвижного иттрия (Y_{сorb}) в иммобильную форму.

Гипергенез

Есть сведения, что гипергенное окисление углей Казахстана и США приводит к накоплению в них иттрия [35, 839]. На Березовском месторождении Канско-Ачинского бассейна содержания Y также явственно нарастают по мере усиления окисленности углей, сопровождаемого ростом их зольности и радиоактивности [44, с. 77].

В пласте K₁₂ на Сыллахском месторождении Южно-Якутского бассейна установлено накопление Y на выходе пласта в окисленных углях: здесь содержание Y в 1.2–2 раза большее, чем в неокисленных углях из скважин на глубине 30–180 м. В сохранившихся низкозольных углях содержания Y достигают 322 г/т. Такие же явления (как и для Ss, см. выше, с. 110) отмечены и для других окисленных углей бассейна – в почве пласта Мощный Нерюнгринского и в кровле пласта H₁₆ Эльгинского месторождений и др.

В то же время, присутствие иттрия в шахтных водах может указывать на процесс его выщелачивания из углей. Так, в шахтных водах Кизеловского бассейна, где глубина разработки углей достигла метановой зоны (ниже 400–800 м) содержание Y составляет 260 мкг/л, что является уже кондиционным для промышленного извлечения. Подсчитано, что при 50 %-ном извлечении, в год можно получить из сливных шахтных вод 1014 кг Y [270].

2.4.8. ФАКТОРЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Наиболее значимым фактором распределения иттрия в конкретном угольном пласте является зольность углей; влияние других факторов удается заметить реже, так как они обычно маскируются влиянием зольности.

Зольность

Материалы о характере связей содержаний иттрия с зольностью углей пока немногочисленны; мы располагаем данными только для углей России [225, 227, 335, с. 175], Англии [653], Болгарии [86], Турции [589] и США [535].

В зольных сернистых углях Печорского бассейна связь Y с зольностью описывается уравнением комбинационной модели: $Y = 3.52A (32 - A) + 0.03A$, а максимум Y наблюдается при $A \sim 20\%$ [227].

По 69 пробам, отобраным по простиранию пласта олигоценовых лигнитов (бассейн Boveu, Южная Англия) в профиле длиной ~ 200 м, Y показал сильную позитивную корреляцию с зольностью: $r(Y - A^d) = 0.86$ [653].

При среднем содержании Y в турецких нижнеоценовых углях бассейна Соргун 3.7 г/т ($A^d \sim 18\%$), его содержания отчетливо нарастают по мере роста зольности, г/т: 1.5 ($A^d = 5.2\%$) \Rightarrow 2.5 ($A^d \sim 10.5\%$) \Rightarrow 5.7 ($A^d \sim 30\%$) [589], что в данном случае связано с доминированием формы Y_{мин}.

В 14 болгарских угольных месторождениях методом количественного эмиссионного спектрального анализа определены средние содержания иттрия, г/т:

| | |
|---|--------|
| Угли (средняя зольность, $A^d = 7.9\text{--}25.5\%$) | 3.9–54 |
| То же, на золу | 27–272 |
| Углистые породы ($A^d = 52\text{--}64\%$) | 12–51 |
| То же, на золу | 21–110 |
| Партинги ($A^d = 84\text{--}92\%$) | 12–50 |

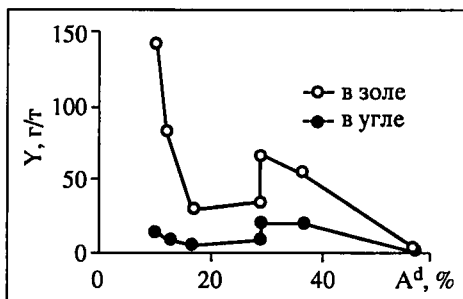


Рис. 16. Иттрий в бурых углях Vermillion Creek (составлено по данным Дж. Хатча, 1987 г. [535])

ОВ (сорбционная зола), а носителем – минеральное вещество угля (терригенная зола) [460].

На зооеновом буроугольном месторождении Vermillion Creek в Вайоминге (бассейн Грин-Ривер, США), Y по данным анализа семи образцов, сложным образом связан с зольностью [535] (рис. 16).

Петрографический состав

В пяти болгарских месторождениях было исследовано распределение Y в угольных литотипах – витрене, ксилене, фюзене и липтене. Оказалось, что в большинстве случаев содержание Y в литотипах выше, чем в угле, из которого они были выделены. Факты сильного накопления Y в золе липтенов и витренов с очевидностью указывают на доминирование в литотипах (как правило, менее зольных, чем рядовой уголь) формы $Y_{орг}$. Это получило и прямое экспериментальное подтверждение путем анализа елховских ксиленов до и после щелочной экстракции гуминовых кислот (ГК). При исходном содержании Y в ксиленах 12–13 г/т, после экстракции ГК осталось только ~ 5 г/т Y [460, р. 75].

Но есть и противоречивые данные. В миоценовых бурых углях месторождения Марица-Восток Y и Yb явно обогащают фюзиниты по сравнению с гелифицированными компонентами [171]; наивысшее содержание Y – 127 г/т угля и 430 г/т золы было обнаружено в фюзене из месторождения Елхово, что существенно больше, чем во вмещающем угле (66 и 230 г/т соответственно). В то же время фюзены из апалачских углей в 20–30 раз беднее иттрием, чем рядовые угли; для витренов эта разница менее значительна – примерно полтора-два раза [842]. Противоречие это кажущееся – оно объясняется разными формами нахождения иттрия. Очевидно, что накопление Y в гелифицированных литотипах возможно только в случае доминирования в углях сорбционной фракции $Y_{сорб}$ и формы $Y_{орг}$.

С помощью полуколичественной модификации локального микроанализа PIXE, в витринитах из западно-пенсильванского пласта Lower Kittanning были определены средние содержания Y (г/т) на нескольких площадях, где пласт перекрыт сланцами разной фациальной принадлежности: 5–10 (пресноводные) \Rightarrow 7–11 (лагунные) \Rightarrow 7–13 (морские) [542, р. 252]. Таким образом, не видно сколько-нибудь отчетливой зависимости содержаний Y в витринитах от фациальной обстановки угленакопления.

Положение угля в колонке пласта

Как и для большинства углефильных элементов, для иттрия также отмечаются случаи проявления «закона Зильберминца», т. е. накопления в контактовых зонах угольных пластов [309, 324, 826].

Так, на Кангаласском месторождении Ленского бассейна максимальное содержание иттрия в пласте Верхний установлено в угле прикровлевой секции – 390 г/т золы, при среднем по пласту 87 г/т золы [264].

В пяти вертикальных профилях по карбоновому пласту Fire Clay аномальные значения (за счет монацита) зафиксированы в контактных секциях: припочвенной (320), прикровлевой (390–630) и под тонштейном (280–430 г/т) [552].

Судя по опубликованным табличным данным [561] в разнофациальных зонах на площади распространения карбонового пласта Upper Nanse (ЮВ Кентукки) отмечаются многочисленные аномалии Y, превышающие 200 г/т золы. Максимальное содержание (478 г/т) зафиксировано в южной зоне расщепления пласта, в низах верхней угольной пачки с зольностью 3.48 %, однако около двух десятков других аномалий на уровне 200–325 г/т отмечено и в центральной зоне слитного пласта, и в зоне озерно-болотной седиментации с кеннельскими углями, и в зоне северного выклинивания пласта. Поскольку подавляющее большинство аномальных проб отличается и повышенным содержанием фосфора, то очевидно, что иттрий присутствует в фосфатной форме, а его накопление контролировалось накоплением фосфата, имевшем место в основном в ходе диагенетических миграций фосфора к контактам пласта с вмещающими породами.

2.4.9. ВОПРОСЫ ГЕНЕЗИСА

Можно выделить два варианта обогащения углей иттрием (и Yb): с терригенным либо с вулканогенным источниками Y. В свою очередь, вулканогенное обогащение может быть седиментогенным – за счет попадания в углеобразующий торфяник кислой пирокластики, но может быть и диагенетическим – за счет разгрузки в торфяник (или в угленосную толщу) вулканогенных гидротерм, несущих иттрий и РЗЭ.

Влияние петрофонда

По аналогии с другими редкими элементами, и в первую очередь со Sc и Be, можно думать, что благоприятным фактором был петрофонд, где геохимический фон Y (и Yb) был повышен за счет гранитных пегматитов, нефелиновых сиенитов, альбитизированных гранитов или за счет черносланцевых толщ с фосфатами, так как последние концентрируют РЗЭ [330, с. 71].

Наиболее благоприятной была ситуация, когда по этим субстратам развивались коры выветривания. Размыв таких КВ снабжал палеоторфяники глинистой взвесью, из которой иттрий должен эффективно выщелачиваться кислыми торфяными водами [454]. Об этом можно судить по экспериментальным данным – большой доле подвижной (переходящей в 2 %-ную HCl-вытяжку) фракции РЗЭ в глинах [15, с. 184–186]. Косвенным подтверждением этого является обеднение редкоземельными элементами глин визейского угленосного горизонта на Русской платформе в сравнении с одновозрастными пестроцветными толщами [15, с. 155]. Мобилизованный таким образом Y мог в дальнейшем поглощаться торфяным ОВ – с этим согласуются вышекларковые накопления его в некоторых визейских углях. Особенно благоприятным фактором могла быть синхронность торфона-

копления с развитием КВ на окружающих водосборах [309, с. 200; 324, с. 272]. В такой ситуации Y (и Yb), вынесенные из КВ на ранней щелочной стадии ее развития, не успев рассеяться на путях миграции, могли поглощаться гумусовым ОВ.

Как показали Й. Кортенский и др. [132, с. 183] на примере Софийской неогеновой угленосной провинции, в период плиоценового тофонакопления источником сноса служил расположенный в ССВ борту грабена Планинский монцодиоритовый плутон. Вследствие этого северо-восточный и центральный участки месторождения Ковачевцы, приближенные к источнику сноса, оказались значительно богаче иттрием (г/т золы), чем остальные: 40 против 16 (для Yb соответствующие цифры составляют 2.0 против 1.2).

Кислая пирокластика

Обогащение иттрием углей китайского месторождения Zhijin можно связывать²⁷ с присутствием в них значительного количества пирокластики, формирующей несколько морфотипов частиц с той или иной примесью угольного ОВ. Пирокластика, по-видимому, имела андезитовую или андезитово-базальтовую природу и представлена как кристаллами (кристобалит и авгит), так и продуктами растворения и гидролиза вулканического стекла [415, 416].

Как уже отмечалось выше, два основных рабочих пласта карбоновых каменных углей Восточного Кентукки – Fire Clay (с маркирующим прослоем тонштейна-флинткля) и Pond Creek – близки по средней зольности (11.12 и 10.02 % соответственно), но имеют разную геохимическую характеристику. Судя по табличным данным, приведенным в статье Дж. Хауэра и др. [551, р. 285], сильные аномалии Y (200–291 г/т золы) в первом пласте встречены в 80 % проб, а во втором – вообще отсутствуют. Очевидно, что обогащение пласта Fire Clay иттрием обязано примеси кислой пирокластики, «вещественным доказательством» чего является присутствие в нем прослоя тонштейна. Как уже отмечалось выше, в этом угле Y сосредоточен в аутигенном монаците, но поскольку в самом тонштейне иттрия существенно меньше, то очевидно, что именно тонштейн послужил источником Y (а также REE, U, Th и Zr) для соседнего угля [552].

Мы допускаем, что описанное С. Мардон и Дж. Хауэром [644] обогащение иттрием некоторых пачек пласта Dean, в ЮВ Кентукки (до 351 г/т золы Y), также связано с примесью пирокластики.

Вулканогенные гидротермы

О таких углях известно гораздо меньше; примером могут служить некоторые миоценовые бурые угли Приморья, которые образовались в вулканотектонических грабенах, с бимодальным вулканизмом в период угленакопления [738]. Как показал В.В. Середин [249], угли, обогащенные иттрием, относятся к так называемому Н-типу распределения РЗЭ (см. выше, в общем очерке), с пониженной величиной отношения La/Yb.

²⁷ Хотя сами китайские исследователи не называют Y в числе аномальных элементов (список которых включает только Mo, Cu, U, Zn и Zr) [416].

В плейстоценовых лигнитах месторождения Драма в греческой Македонии содержание Y – 28–298 г/т. Считают, что Y в ассоциации с U поступал в углеобразующие торфяники либо из ореольных вод при эрозии минерализации (предполагают самарскит) в массиве Восточных Родоп, либо при разгрузке в них термальных вод, связанных с позднеэоценовым-олигоценовым вулканизмом и магматизмом [695].

2.4.10. ПОВЕДЕНИЕ Y ПРИ СЖИГАНИИ УГЛЕЙ

Мы располагаем немногочисленными данными о распределении иттрия в продуктах сжигания угля на ТЭС Испании [636], Турции [586, 587, 793], США [339, 644, 652, 752] и Бразилии [703]. Из этих данных однозначно следует, что иттрий при сжигании не фракционируется по зольным отходам.

Например, в технологической цепочке энергоблока № 3, где сжигают малозольные и низкосернистые угли центральных Аппалачей ($A^d = 9.1 \%$, $S = 0.72 \%$), Y распределен следующим образом, г/т:

95 (зола исходного угля) \rightarrow 93 (золошлаки – bottom ash) \rightarrow 100 (грубая фракция уносов) \rightarrow 110 (тонкая фракция уносов).

Судя по этим данным [339, р. 25, 35], Y слабо дифференцируется в отходах сжигания, а некоторая разница цифр вполне может быть обусловлена погрешностью анализа.

Если усреднить данные о содержаниях Y в зольных отходах сжигания карбонового угля Danville Coal Member (Индиана) по двум энергоблокам ТЭС [652], то получим следующую картину, г/т:

40 (зола исходного угля) \Rightarrow 47 (золошлаки) \Rightarrow 43 (уносы).

При сжигании высокозольного бурого угля месторождения Candiotia в южной Бразилии ($A^d = 49.7 \%$) на ТЭС мощностью 446 МВт, Y распределялся следующим образом, г/т [703, р. 5]:

48 (зола исходного угля, наш пересчет) \Rightarrow 46 (золошлак) \Rightarrow 49 (унос).

Таким образом, и здесь Y при сжигании не фракционируется.

В опытах по выщелачиванию этого уноса в проточном режиме (пропускание 1 л воды через колонку с 2 г уноса со скоростью 50 мл/ч), в раствор перешло очень немного Y – всего 0.6 % от исходного количества [703, р.12].

2.4.11. ВЫВОДЫ

1. Кларк Y в углях составляет 8.2–8.6 г/т, без существенной разницы между бурыми и каменными. Однако золы каменных углей (57 ± 2 г/т) заметно богаче иттрием, чем золы бурых (46 ± 3 г/т). Зольный КК иттрия равен 2.1, что характеризует его как умеренно углефильный элемент.

2. На фоне околоскларковых содержаний Y выделяются некоторые угли (в особенности неогеновые бурые угли Приморья), где содержания Y (и Yb) повышены в 2–3 раза (а иногда и в 10–100 раз) против кларка.

3. Имеются некоторые данные (по Кузбассу), свидетельствующие о возможном выносе Y в процессе угольного метаморфизма.

4. Благоприятным фактором накопления Y (и Yb) в углях мог быть парагенезис угленосных и бокситоносных формаций, когда в бассейн угленакопления могли поступать растворенные и взвешенные продукты из кор выветривания по субстратам, обогащенным РЗЭ. В последние годы разви-

вается идея о возможности поступления РЗЭ в торфяники или в бурые угли в гидротермальных растворах, а также и в холодных минерализованных углекислых водах [249, 738].

5. При сжигании углей на ТЭС существенной дифференциации иттрия не происходит.

ЛЕГКИЕ ЛАНТАНОИДЫ (LREE): La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu

Больше всего данных имеется в отношении лантана и церия, и гораздо меньше анализов можно найти в литературе относительно празеодима, неодима, самария и европия, которые мы рассмотрим совместно, объединив их в группу «прочих легких лантаноидов».

2.5. ЛАНТАН

Информация о содержании La в углях менее достоверна, чем это может показаться, исходя из количества анализов. Дело в том, что основной массив данных получен полуколичественным эмиссионным спектральным анализом с порогом определения La около 30–60 г/т, что может превышать кларк La в осадочных породах. Следовательно, расчет средних по таким анализам будет иметь тенденцию к завышению. Следует отдать предпочтение данным, полученным с помощью ИНАА; такие данные в основном характеризуют только угли Австралии, Болгарии, США, Канады, России и Китая.

2.5.1. ОСОБЕННОСТИ ГЕОХИМИИ ЛАНТАНА В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА

Лантан – самый основной из всех РЗЭ, он гидролизуется уже в слабощелочных средах с pH 7.5–8 [142] и соответственно обретает подвижность в более кислых [15]. Будучи по основности близок к Ca, лантан проявляет заметную биофильность. В золе современных бриофитов содержится до 90 г/т La, в золе сосудистых растений до 170 [740]; в листьях американского ореха хикори – до 373 [727]. На почвах же, богатых лантаном, его содержание в золах растений может достигать 1 % [309, с. 157]. Все эти данные показывают, что вклад виртуальной фракции $La_{\text{био}}$ в валовое содержание La в угле может быть реальным, тем более, что на кислых торфяных почвах можно ожидать более высокой подвижности La (и легких лантаноидов), чем Y (и тяжелых лантаноидов) [15].

В дренажной системе около мощной ТЭС Savanna River Project (Южная Каролина, США) в течение года изучалось распределение La на пути от золохранилища к соседнему болоту, куда по отводному каналу поступала зольная пульпа. Были получены следующие ряды концентрации La, г/т: вода 0.01 → осадок 20 → водные растения 1 → беспозвоночные 1 → рыбы 0.1. Таким образом, биота поглощает La из воды, но доминирует абиогенная компонента стока [400].

Лантан в гумусовом ОВ и торфах

Экспериментальные данные показывают, что из разбавленного раствора в кислой среде (pH 4–5) ион La^{3+} поглощается торфяными гумусовыми

Таблица 25

Средние содержания золы (числитель, %) и La (знаменатель, г/т) в растениях и торфах Большого Васюганского болота
(составлено по данным В.К. Бернатониса и др., 2002 г. [24, с. 209–212])

| Материал | Тип торфяников | | | Среднее* |
|-------------|----------------|------------|------------|------------|
| | Верховой | Переходный | Низинный | |
| Деревья | 2.03/0.67 | 2.02/0.92 | 2.51/0.89 | 2.19//0.83 |
| Кустарнички | 2.51/0.75 | 2.15/0.80 | 6.17/1.04 | 3.61/0.86 |
| Травы | 7.40/0.69 | 6.18/0.69 | 12.27/0.59 | 8.62/0.66 |
| Мхи | 3.17/1.62 | 3.45/0.76 | 9.78/1.98 | 5.44/1.15 |
| Торф | 2.95/0.64 | 6.20/3.00 | 8.30/3.38 | 5.82/2.34 |

* Наш расчет.

кислотами с фактором обогащения до 23 000! [773]. Хотя эти данные, вполне вероятно, завышены, концентрация лантана в некоторых торфах указывает на реальность сорбционного накопления его из растворов.

В табл. 25 сведены данные о содержаниях La в растительности и торфах Большого Васюганского болота²⁸.

Как видно, содержания La в растительности нарастают по мере улучшения минерального питания. Существенно, что концентрации La только в верховом торфе оказываются сопоставимы с исходными содержаниями в растениях, в других видах торфа они существенно выше, чем в растительности. Трудно это объяснить иначе, как добавкой сорбционного лантана – фракции La_{сорб}.

В торфах бывшего СССР содержится в среднем 0.2 г/т La [302, с. 125]; эта оценка, скорее всего, сильно занижена. В малозольных (A^d ~ 3.3 %) верховых торфах месторождения Чистое (Томская область) по пяти технологическим пробам определено от 1.1 до 4.2 г/т La [25, с. 171]. В межгорном торфянике Филиппи (греческая Македония) по шести пробам из трех скважин ручного бурения, вскрывших залежь в интервале 2.1–6.7 м от поверхности, содержания La составляют 8–35 г/т золы [584, р. 1479]; при средней зольности 34.3 % это дает в среднем 24 г/т золы²⁹.

2.5.2. ОЦЕНКА УГОЛЬНЫХ КЛАРКОВ

Ввиду малочисленности надежных данных, в 1985 г. кларк La в углях нами вычислен не был. Для углей он был определен только в интервале 3–10 г/т и для зол 30–100 г/т [331, с. 54]. Такая неопределенность угольного и зольного кларков лантана не дала возможности вычислить зольный КК (коэффициент углефилльности). Все же исходя из фактов накопления La в углях, он был предположительно определен как «≥ 1 (?)» [331, с. 209].

Теперь стало ясно, что в действительности даже интервальная оценка была заниженной, так как угольный кларк La, по-видимому, не ниже 10 г/т. По оценке В.Р. Клера, в углях бывшего СССР содержится в среднем 15 г/т La [302, с. 12]. Судя по публикациям последних лет, где La оп-

²⁸ Средние по торфам рассчитаны нами с исключением цифр по осушенным торфяникам.

²⁹ Наши расчеты.

ределен с помощью ИНАА, эта оценка довольно благонадежна. Так, товарные энергетические угли, сжигаемые на ТЭС в странах ЕС (в том числе импортируемые из Чехии, Польши и ЮАР), содержат La в средней концентрации от 10.6 г/т (угли ФРГ) до 18.9 г/т (английские угли) [731].

Средние содержания La в метаантрацитах Таймырского бассейна составляют 15.0 г/т (максимальные – до 150 г/т). В угольных графитах также присутствует La в количествах 12.7 и 20 г/т [58, с. 214–215] соответственно.

В болгарских углях содержания La колеблются от 3 до 70 г/т и от 58 до 300 г/т золы [454]. В девяти товарных каменных углях Великобритании среднее содержание La составляет 19 при колебаниях от 14 до 36 г/т. В одном товарном каменном угле ФРГ, сжигаемом на ТЭС, определено 10.6 г/т La [503]. Среднее геометрическое содержание La в 126 китайских углях составляет 19.3 (0.2–118) г/т [723], однако надо иметь в виду, что, как показали последние работы, среди китайских углей есть и резко обогащенные лантаном [832], что могло повлиять на общую оценку среднего. По данным 110 анализов ближе не охарактеризованных китайских углей, фоновые содержания La находятся в интервале от 0.6 до 43 г/т, при среднем арифметическом 13 г/т [557, р. 45]. Среднее содержание La в углях США определено в 12 г/т [470]. В этих углях средние содержания La изменяются от 5 (Восточный бассейн Внутренней провинции) до 38 г/т (Западная Вирджиния) и от 30 до 250 г/т золы (угли Западной Вирджинии).

Согласно оценкам В. Боушки и И. Пешека [374], кларк La (среднее геометрическое по 1561 анализу) для бурых углей мира составляет 6.8 г/т, а для миоценовых лигнитов Северо-Богемского бассейна (56 анализов) – 8.2 г/т.

В 2000 г. томские геохимики заново оценили угольный кларк La, учтя последние данные, полученные методом ИНАА для углей США, Канады, Турции, Швейцарии, России и некоторых других стран. Они получили среднее арифметическое содержание La 11.6 г/т угля [6, с. 120]. Для Кузбасса по выборке 504 проб со средней зольностью 14 % среднее содержание его составляет 10.3 г/т при колебаниях средних по девяти свитам угленосного разреза от 7.0 до 17.5 г/т La.

2.5.3. НОВЫЕ ОЦЕНКИ

Новый расчет кларков La, выполненный М.П. Кетрис в 2005 г., показал, что подключение к оценке некоторого количества новых анализов по ранее слабо изученным (или вовсе не изученным) углям привело к следующим результатам (рис. 17):

бурые угли (57 выборки, около 44.7 тыс. анализов): 10 ± 0.5 г/т (уголь) и 61 ± 3 г/т (зола);

каменные угли (105 выборки, около 22.2 тыс. анализов): 11 ± 0.4 г/т (уголь) и 76 ± 3 г/т (зола).

Таким образом, по содержаниям лантана бурые и каменные угли не отличаются, но золы каменных несколько богаче, чем золы бурых. Однако, «неправильный», сильно лево-асимметричный вид графика для бурых углей указывает на то, что кларк La в них может в будущем измениться (скорее всего, повыситься).

Коэффициент углефилльности

Принимая кларк La в осадочных породах 36 г/т и общий зольный кларк 69 г/т, получим значение зольного КК La (коэффициента углефилльности)

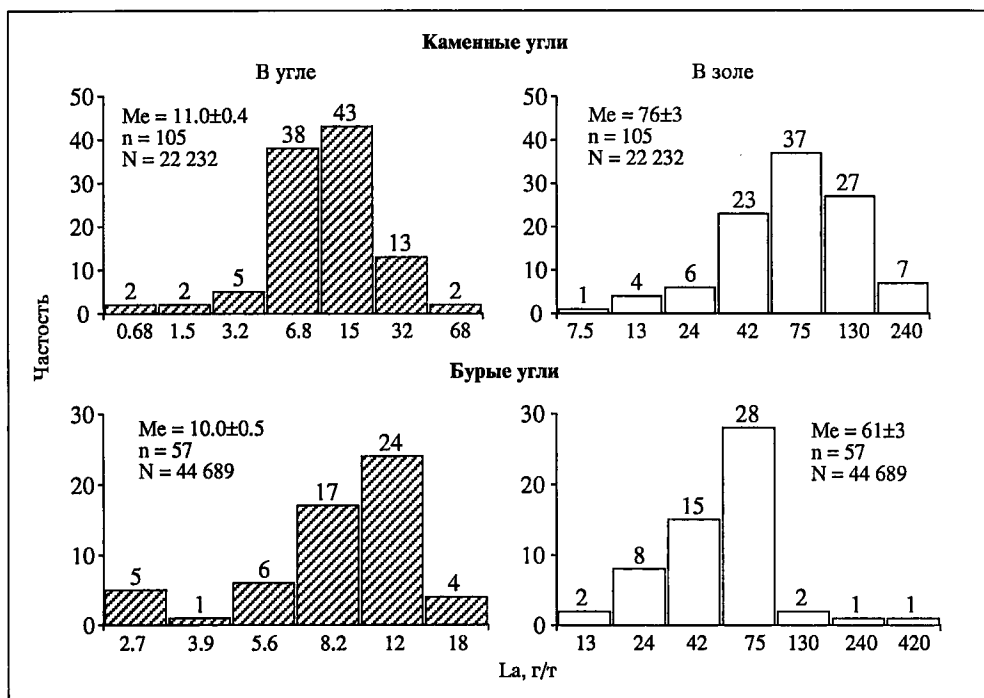


Рис. 17. Частотное распределение La в углях мира.
N – число анализов, n – число выборок, Me – медианное содержание

равное $69/36 \sim 1.9$. Таким образом, на уровне мировых угольных кларков La аттестуется как умеренно-углефильный элемент.

Имеются также оценки региональной углефилльности лантана для углей Кузбасса. К сожалению, зольный КК La для Кузбасса определяли путем сравнения с кларком осадочных пород А.П. Виноградова (1962 г.), без учета того, что фоновые содержания La в угленосном разрезе Кузбасса могут значительно отличаться от мирового (и к тому же очень неточного) кларка. Корректные данные приведены только для двух свит Араличевского геолого-промышленного района (табл. 26).

Судя по этим данным, в Кузбассе лантан является элементом средней углефилльности – более углефильным, чем в целом для углей Мира.

Таблица 26

Зольные КК для La (коэффициент углефилльности) для двух свит Араличевского геолого-промышленного района Кузбасса
(составлено по данным С.И. Арбузова и др., 2000 г. [6, с. 141])

| Свита | Число проб | | Содержание La, г/т | | Зольный КК |
|----------------------------|------------|--------|--------------------|----------|------------|
| | зола | породы | в золе | в породе | |
| Усятская, P ₁ | 26 | 23 | 79.1 | 29.0 | 2.7 |
| Ускальская, P ₂ | 7 | 2 | 96.1 | 43.0 | 2.2 |

2.5.4. НЕКОТОРЫЕ ЛАНТАНОНОСНЫЕ УГЛИ

Угли, в несколько раз обогащенные лантаном против кларкового уровня, известны в России, Китае, США и некоторых других странах.

Россия: разные угли

Согласно российскому нормативу 1996 г., в качестве «минимального содержания, определяющего возможную промышленную значимость товарных энергетических углей», принято содержание La 150 г/т угля и 750 г/т золы [89, с. 14]. Заметим, что норма для угля на целый порядок превышает угольный кларк. В прежней советской «Инструкции...» 1987 г. [98] минимальная сумма La + Ce + Y + Yb + Sc назначалась равной 500 г/т угля. Если считать, что La составляет 1/4 часть этой суммы, то это примерно совпадает с российской нормой.

Кизеловский бассейн: визейские каменные угли. В углистых песчаниках, вмещающих полутораметровый (неназванный) угольный пласт Кизеловского бассейна, методом ICP-MS была зафиксирована аномалия La – 53 г/т [271].

Таймырский бассейн: пермские каменные угли и антрациты. По данным томских геологов, в этих углях отмечали содержание La до 150 г/т [13].

Кузбасс: пермские каменные угли. В Сибиргинском разрезе аномален по лантану уголь с зольностью 27.7 % из пласта VI мощностью 2.05 м – 41.3 г/т [249, с. 242].

Минусинский бассейн: карбоновые и пермские каменные угли. По данным 333 анализов, средние содержания La в трех месторождениях карбоновых и пермских каменных углей околосредние и составляют, г/т: 8.5 (Бейское месторождение, n = 57), 17.3 (Изыжское, n = 103) и 15.0 (Черногорское, n = 173). Аномалия La составляет 93 г/т или 216 г/т в пересчете на золу; она зафиксирована в пласте Трехаршинный (Гигант-III) на Черногорском месторождении [9].

Иркутский бассейн: юрские бурые угли. В монографии «Угольная база России» [278, с. 391] приведено «среднее содержание La» в золе юрских бурых углей Азейского месторождения, составляющее 150 г/т. Несмотря на явную аномальность данной цифры (вызывающей большое сомнение) она никак не комментируется.

Ленский бассейн: нижнемеловые бурые угли. По данным анализов (ICP-MS), приведенных якутскими геологами [263, с. 23], содержания La составляют 60–276 г/т. К сожалению, эти данные отягощены аналитическими ошибками – сильно завышены [245].

Дальний Восток: разные угли. Наивысшее содержание La в углях России составляет 123.5 г/т. Оно зафиксировано в палеогеновых бурых углях Реттиховского месторождения Дальнего Востока – в угле пласта III с зольностью 27.8 %. Еще в трех месторождениях содержание La превышает 40 г/т: коксовый уголь с зольностью 44.0 % из пласта m₁₉ мощностью 1.5 м из шахты Северная Партизанского бассейна – 42.6 г/т; бурый уголь с зольностью 23.1 % из пласта III мощностью 1.1 м на Раковском месторождении – 91.3 г/т; бурый уголь с зольностью 16.9 % из пласта I мощностью 1.6 м на Павловском месторождении – 101.7 г/т [249, с. 242]. Содержания, превышающие 200 г/т золы La, также зафиксированы в буроугольных месторождениях Приморья, г/т: на Чернокаменском (620), Раковском (400), Павловском (разрез Павловский-2, 600) Реттиховском (440)³⁰.

³⁰ Данные В.В. Середина [249, с. 242], пересчитанные нами с угля на золу.

Украина: визейские каменные угли

В золе углей Львовско-Волынского бассейна по единичным образцам отмечали содержания La до 0,п % [17].

Киргизия: юрские бурые угли

Обогащены лантаном (до 380 г/т) золы легких фракций юрских углей Таш-Кумырского (Нарынского) месторождения [335].

Китай: верхнепермские сернистые угли

В углях автономного региона Guangxi в южном Китае, по четырем пластам (4 пластовых и 11 секционных проб) из четырех действующих шахт среднее содержание La чрезвычайно высоко и составляет 139 г/т. Максимальное содержание – 347 г/т и 2017 г/т в пересчете на золу³¹ – отмечено в шахте Suhe, в пласте № 4 мощностью 1,3 м – в его средней секции длиной 0,7 м, с зольностью 17,2 % и $S_{\text{общ}}$ 5,5 % [832].

Канада: меловые угли

При нормальных содержаниях La в золе нижнемеловых лигнитов формации Mattagami (Северное Онтарิโอ) в интервале 10–100 г/т аномальное составляет 870 г/т [621].

2.5.5. УГОЛЬНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ

Известны факты сильного накопления La в золах угольных включений, где величины зольных КК могут достигать 10–15 [310]. В среднем по пяти выборкам (610 анализов) золы угольных включений содержат 150 ± 96 г/т La [311, с. 106], что примерно вдвое выше зольного кларка для углей в пластах.

В золе лигнитизированной древесины, захороненной в плиоценовых галечниках вскрыши Павловского бурогоугольного месторождения в Приморье, в среднем по анализам 12 образцов определено 279 г/т La, максимальное содержание достигает 808 г/т. В числе минеральных и микроминеральных фаз отмечены и La-содержащие: бастнезит $\text{TR}_{\text{Ce}}(\text{CO}_3)\text{F}$, Cl и фосфаты [254].

Однако при сильной дисперсии содержаний, конкретные включения могут оказаться и беднее лантаном в сравнении с пластовыми углями. Например, сравнение содержания La в золе включения витренизированной древесины (обломок ствола, $3,5 \times 0,15$ м) с геохимическим фоном во вмещающих олигоценых туфах (д. Тополово, Восточные Родопы, Болгария) [456] позволяет вычислить зольный КК:

| | |
|---|--------|
| Зола включения (три пробы со средней зольностью 20,3 %) | 30 г/т |
| Туф | 48 г/т |
| Зольный КК | 0,6 |

Таким образом, зольный КК La во включениях в данном случае меньше по сравнению с кларковым зольным КК для бурых углей, заведомо превышающим единицу.

2.5.6. ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ

Умеренный коэффициент углефильности лантана означает, что в большинстве углей обязательно присутствует кластогенная виртуальная фракция (терригенная или вулканогенная) – $\text{La}_{\text{класт}}$. Такая фракция может пред-

³¹ Наш пересчет.

ставлять собой плагиоклазы, глинистое вещество (например, Са-монтмориллонит), обломочные акцессорные фосфаты (монацит и др.) или силикаты (алланит и др.). В то же время наличие обогащенных лантаном угольных включений, малозольных углей (или соответствующих легких фракций) указывает и на реальность существования виртуальной сорбционной фракции ($La_{\text{сорб}}$), имеющей модалную форму либо органическую ($La_{\text{орг}}$), либо минеральную (например, $La_{\text{глин}}$), либо, что, видимо, широко распространено, аутигенную микроминеральную, скорее всего – фосфатную.

Соотношения виртуальных фракций или модалных форм

В разных углях отмечались изменчивые соотношения виртуальных (генетических) фракций лантана – кластогенной ($La_{\text{класт}}$) и сорбционной ($La_{\text{сорб}}$) или модалных форм нахождения лантана – минеральной ($La_{\text{мин}}$) и органической ($La_{\text{орг}}$).

Например, две первые плотностные фракции ($1.2\text{--}1.4 \text{ г/см}^3$) с выходом около 66 % в углях пласта Двухаршинный на Черногорском месторождении Минусинского бассейна забирают на себя ~ 44 % всего La, причем в золе самой легкой фракции $1.2\text{--}1.3 \text{ г/см}^3$ содержится La 134 г/т. На две последних высокозольных фракции ($1.8\text{--}2.0 \text{ г/см}^3$) с выходом около 13 % приходится около 21 % всего La, причем содержание в их золах не превышает 42 г/т [9, с. 121]. Эти данные позволяют оценить вклады виртуальных фракций лантана: $La_{\text{сорб}}:La_{\text{класт}} \sim 2:1$.

При фракционировании юрского угля Таш-Кумырского месторождения (Киргизия), в двух пробах наблюдали нелинейное нарастание содержаний La от легкой ($< 1.35 \text{ г/см}^3$) к тяжелой ($> 1.60 \text{ г/см}^3$) фракциям: $2.3\text{--}5.1 \rightarrow 20.8\text{--}20.0 \text{ г/т}$ [335, с. 173]. Исходные пробы с зольностью ~ 12 % и ~ 9 % содержат 8.1–8.8 г/т La. По мере роста зольности фракций содержание La в золе убывает в 5–19 раз, причем в золе легкой фракции ($< 1.35 \text{ г/см}^3$) одной из проб содержание достигает 380 г/т, что указывает на доминирование здесь фракции $La_{\text{био+сорб}}$, скорее всего в форме $La_{\text{орг}}$.

По оценке чешских исследователей [600], доля формы $La_{\text{орг}}$, определенная расчетным путем по анализам плотностных фракций двух ближе не охарактеризованных углей, составляет, % от валового содержания в угле:

| | |
|---|----|
| Бурый уголь Северо-Чешского бассейна | 81 |
| Каменный уголь Верхне-Силезского бассейна | 57 |

В болгарских углях содержание La нарастает с ростом зольности, но для зол углей максимальные содержания отмечались или в углях со средней зольностью (23–34 %, Перник, Бобов Дол), или же в наиболее малозольных углях (Балканбас). Последние и наиболее бедны лантаном, и в них содержания растут от легких фракций к тяжелым. Эти данные показывают, что в углях присутствуют обе фракции лантана: $La_{\text{сорб}}$ и $La_{\text{класт}}$, но преобладает последняя.

Оценки величины «organic affinity» La (доли формы $La_{\text{орг}}$ в валовом содержании лантана в углях) для каменных углей из четырех угольных пластов США, полученные с помощью кривой обогатимости и выраженные нами в процентах (в оригинале они даны в долях единицы) составляют: 4 % (Herrin № 6, Иллинойс) и 68, 74 и 90 % (Pittsburgh № 8, Западная Вирджиния, Blue Creek, Алабама и Rosebud, Монтана) [466, р. 37–40] с минимумом в наиболее зольном угле Иллинойса.

Таблица 27

Сравнение содержаний La в золах углей пласта Lower Kittaning и в сопровождающих пласт породах

(составлено по данным С. Шатцеля и Б. Стюарта, 2003 г. [735])

| Профиль | A ^d углей, %* (три секцион- ные про- бы) | La в золе, г/т* | La в сланцах кровли, г/т | La в андер- клеях, г/т | 3:4** | 3:5** |
|--------------|--|--------------------|-----------------------------|---------------------------|-------|-------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | | |
| Clearfield | 14.8 | 83 | 55 | 51 | 1.51 | 1.63 |
| Enon Valley | 12.9 | 45 | 60 | 74 | 0.75 | 0.61 |
| Ogle | 16.6 | 84 | 50 | 70 | 1.68 | 1.20 |
| West Freedom | 11.5 | 79 | 83 | 114 | 0.95 | 0.69 |

* Средние арифметические вычислены нами.

** Наши расчеты.

В четырех профилях на действующих шахтах было проведено секционное опробование пенсильванского пласта Lower Kittaning, а также сопровождающих его пород – сланцев кровли и каолинитовых андерклеев в его подошве. Анализы показали, что в двух профилях La обогащает золу угля (табл. 27) – несомненное свидетельство добавок аутигенной фракции La_{орг}. В то же время в двух других профилях зола угля беднее лантаном, чем вмещающие породы – свидетельство доминирования здесь минеральной формы лантана.

Минеральная форма

Согласно П. Зубовику, средняя величина сродства La к угольному ОВ, определенная путем фракционирования углей по плотности («organic affinity»), ничтожно мала и составляет всего 3 % [837]. Следовательно, если верить такой оценке, на долю минеральной формы лантана в среднем приходится 97 % от его валового содержания в угле. Имеются данные, как будто подтверждающие такую оценку.

Например, в трех образцах энергетических углей Австралии и США, где комплексным методом (гравитационной сепарации и последовательного селективного выщелачивания) было полуколичественно оценено фазовое распределение лантана между ОВ и МВ, а также по минералам МВ (табл. 28). Во всех трех углях доминирует минеральная форма, а в ее составе – глинистое вещество. Присутствие лантана в сульфидах – скорее всего, артефакт (вероятнее растворение микровключений фосфатов), тогда как карбонатная форма представляется реальной.

В антрацитах пласта i₃^B (Восточный Донбасс) лантан следующим образом распределен между ОВ и гидрослюдисто-каолининовым глинистым веществом, г/т: La_{орг} (4.2) ⇒ La_{глин} (90.8) [107, с. 134], что указывает на доминирование терригенного лантана в минеральной форме.

Статистическая обработка анализов 24 проб типовых углей, представляющих основные бассейны Великобритании, показала, что главным носителем лантана является иллит [757].

Таблица 28

Полуколичественная оценка распределения лантана в трех энергетических углях
(составлено по данным Х. Квероля и др., 2001 г. [715])

| Угольные пласты | La, г/т угля | La, % от валового содержания в угле | | La, % от содержания в минеральном веществе угля | | |
|---|--------------|-------------------------------------|----|---|-----------|---------|
| | | ОВ | МВ | Сульфиды | Карбонаты | Прочие* |
| Gascoigne Wood, Австралия; $A^d = 15.9$, $S = 1.21$ % | 9.7 | 9 | 91 | – | – | 75–100 |
| Herrin No. 6, Иллинойс, США; $A^d = 10.2$, $S = 3.27$ % | 4.1 | 18 | 82 | 0–25 | – | 50–75 |
| Wyee, Австралия; $A^d = 23.1$, $S = 0.36$ % | 10.9 | 22 | 78 | – | 0–25 | 50–75 |

* В основном алюмосиликаты.

Суббитуминозный испанский уголь с зольностью 26.5 %, сжигаемый на крупной ТЭС³² мощностью 1050 МВт, содержит 14 г/т La. Путем статистической обработки данных минералогических и химических анализов плотностных фракций было рассчитано, что легкие РЗЭ (включая La) на 87 % входят в состав алюмосиликатов, в основном полевых шпатов [714, p. 336].

В семи профилях по пласту № 2 южно-африканского месторождения Witbank среднее содержание La составило 9.7–34.2 г/т. Тесная корреляция La с зольностью и относительное накопление в сланцевом партинге рассматривается как свидетельство доминирования формы $La_{мин}$ (терригенные акцессорные минералы) [533, p. 292].

На содержание La были проанализированы три образца пиритов из среднекарбонowych угольных пластов Северного Китая: один нодулярный (~ 12 г/т) из темных алевролитов, и два слоистых из самих углей (0.8–5.3 г/т). Установленную разницу относят за счет различного содержания La в среде формирования пирита в период диагенеза [634, p. 305–306]. Поскольку присутствие лантана в пирите непонятно, можно предположить, что в действительности La содержится в микроминеральной фосфатной форме, ассоциированной с пиритом.

Микроминеральная форма

В металлоносных углях Приморья В.В. Середин описал определенные с помощью микроскопа минеральные концентраторы лантана, в том числе монацит и бастнезит [738].

В экспериментах по выщелачиванию 10 стандартных образцов углей Аргоннской национальной лаборатории до 83 % La (в бурых углях) переходило в HCl-вытяжку, и до 31 % – в HNO₃-вытяжку. Эти результаты интерпретируются как указания на преимущественно фосфатную (микроминеральную) форму лантана [479].

В 12 витринитовых концентратах из каменных углей Востока США (9), Южного Йоркшира (2) и Сиднейского бассейна Австралии (1) содержание

³² В действительности сжигают шихту, состоящую из 95 % местного и 5 % импортного каменного угля [714, p. 332].

La изменяется в диапазоне от 0.4 (пласт № 9, Кентукки) до 10.2 г/т (пласт А, Массачусетс). Последнее значение в пересчете на золу ($A^d = 5.2\%$) составит 196 г/т. Вычисление отношения содержаний La «в концентрате/в угле» показывает доминирование формы $La_{мин}$, по крайней мере в изученных углях США. В концентратах La обычно позитивно коррелируется только с Се [640], что указывает на микроминеральный монацит – общий минерал-носитель обоих элементов.

Изменение формы нахождения

Содержание и форма нахождения лантана теоретически могли бы измениться как в термальном эпигенезе, так и при гипергенном окислении угольных пластов.

Катагенез (угольный метаморфизм)

В одном из пластов Внутренней провинции США содержания La по мере метаморфизма нарастают – в противоположность убыванию большинства других элементов-примесей [839]. Это можно было бы истолковать, допустив, что здесь доминирует форма $La_{мин}$, тогда накопление таких примесей по мере метаморфизма может быть связано просто с «автоматическим» увеличением зольности по мере убывания массы ОВ [309, с. 157].

В метаморфическом ряду углей Кузбасса содержания La изменяются незаконмерно (табл. 29), потому что влияние метаморфизма подавляется влиянием зольности и состава терригенной золы. Последняя заметно изменяется по площади бассейна, обогащаясь РЗЭ в направлении с севера на юг, по мере приближения к складчатому обрамлению Кузбасса. Поэтому для выявления фактора метаморфизма угольного ОВ «в чистом виде», необходимо исключить вклад терригенной золы в валовое содержание лантана. Пересчет содержаний La на ОВ, сделанный для углей Томь-Усинского геолого-промышленного района, дал следующий ряд (г/т $La_{орг}$, в скобках марка углей): 11.6 (К) \Rightarrow 10.1 (ОС) \Rightarrow 9.7 (Т) \Rightarrow 3.5 (А) [6, с. 138]. Налицо отчетливый тренд выноса лантана по мере метаморфизма.

При мягком электродиализе (рН средней камеры ~ 5.5) газового донецкого угля и вмещающего аргиллита, из угля в раствор перешло 1–10 % La, а из аргиллита – 1–3 %. Такая (подвижная) форма La трактуется В.Ф. Раздорозным как сорбированная. Эти данные позволяют построить примерный баланс форм La в данном угле, %:

| | |
|--|-------|
| Иммобильный, в составе органического и минерального вещества угля .. | до 90 |
| Сорбированный на органическом веществе угля | до 10 |
| Сорбированный на минеральном веществе угля | до 3 |

Таблица 29

Средние содержания La в углях Кузбасса разной степени метаморфизма
(составлено по данным С.И. Арбузова и др., 2000 г. [6, с. 137])

| Показатель | Марка углей | | | | | | | | |
|--------------|-------------|-----------|------|------|-----------|------|------|------|-----|
| | Д | ГЖ | Ж | К | ОК | ОС | СС | Т | А |
| Зольность, % | 17.3 | Нет свед. | 12.1 | 9.5 | Нет свед. | 15.8 | 8.2 | 12.8 | 7.8 |
| Число проб | 2 | 43 | 44 | 107 | 5 | 76 | 26 | 74 | 3 |
| La, г/т | 8.8 | 11.9 | 7.8 | 11.7 | 7.7 | 16.1 | 10.3 | 13.9 | 7.0 |

Преобладание иммобильного (прочно связанного – недиализуемого) La, как полагает В.Ф. Раздорозный, указывает на раннее (дометаморфическое) поступление в уголь значительной части La [207]. Но эти же данные можно трактовать и как свидетельство иммобилизации лантана в процессе угольного метаморфизма.

Контактовый метаморфизм

На контакте пласта мелового каменного угля с дайкой щелочного базальта (месторождение Телква в Британской Колумбии, Канада), происходит сильное накопление La: от 3.7 г/т в неизмененном угле на расстоянии 65–270 см от контакта до 12.1 в коксе на самом контакте. Полагают, что La привносится в горячий контакт из вмещающих осадочных пород [519].

Гипергенез

По мере окисления угля в пласте 19а на Бейском месторождении Минусинского бассейна, содержание в нем La³³ сначала слабо нарастает от ~ 5 г/т в свежих углях до ~ 7 г/т в слабо окисленных, а затем резко подскакивает до ~ 17 г/т в рыхлых сильно окисленных [9, с. 121].

В пласте K₁₂ на Сыллахском месторождении Южно-Якутского бассейна установлено накопление La на выходе пласта в окисленных углях в 1.2–2 раза большее, чем в неокисленных из скважин на глубине 30–180 м. Такие же явления отмечены и для других окисленных углей бассейна – в почве пласта Мощный Нерюнгринского месторождения, в кровле пласта Н₁₆ Эльгинского месторождения и др. Лантан (вместе с церием и фосфором) концентрируется во фракциях 1.4–1.6 г/см³, где микрозондовым исследованием установлены точечные сгущения La, *«которые достаточно корректно можно интерпретировать и как диагенетические фосфаты преимущественно легких РЗЭ»* [297, с. 131].

2.5.7. ФАКТОРЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Вследствие частого доминирования кластогенной фракции лантана, наиболее сильным фактором распределения оказывается зольность углей, влияние других факторов удается заметить реже, так как они обычно маскируются влиянием зольности.

Зольность

Имеются довольно многочисленные данные о том, что по мере роста зольности, содержания лантана в углях более или менее линейно нарастают, тогда как в золах углей – либо не обнаруживают значимой корреляции с зольностью, либо показывают типичную для углефилльных элементов негативную корреляцию.

Так, для углей Кузбасса по результатам анализов нескольких десятков проб получены следующие уравнения регрессии La на зольность (A) [6, с. 139–140]:

La в угле, г/т = 0.785A + 2.02; La в золе, г/т = -0.08A + 77.8

Таким образом, в угле отмечается значимая позитивная корреляция, а для зол значимой связи нет. Очевидно, что такой тип зависимости в целом указывает на доминирование терригенной фракции La в углях. Впрочем, томские геохимики указывают, что изученная выборка

³³ Все цифры приблизительные, так как сняты нами с графика в [9, с. 224].

гетерогенна: для части проб имеется тенденция к обратной зависимости содержаний La в золе от зольности, что означает заметное присутствие виртуальной фракции $La_{\text{био+сорб}}$. Это подтверждается и сложной картиной распределения La по фракциям разной плотности в углях марок Т и ОС, где и в угле и в золе содержания La изменяются волнообразно (при явственном общем убывании в золе по мере роста плотности фракций) [6, с. 143], что указывает на меняющиеся вклады виртуальных фракций $La_{\text{био+сорб}}$ и $La_{\text{тер}}$.

По выборке 333 анализов углей Минусинского бассейна, лантан позитивно коррелируется с зольностью, с уравнением регрессии: $La \text{ (г/т)} = 0.37A^d \text{ (\%)} + 7.34$ [9].

При среднем содержании La в турецких нижнеэоценовых углях бассейна Соргун 17 г/т ($A^d \sim 18 \%$), содержания его отчетливо нарастают по мере роста зольности, г/т: 3.4 ($A^d = 5.2 \%$) \Rightarrow 8.9 ($A^d \sim 10.5 \%$) \Rightarrow 30 ($A^d \sim 30 \%$) [589], что в данном случае связано с доминированием формы $La_{\text{мин}}$.

В буром угле мощного (15 м) пласта Балпенский (Софийский плиоценовый бассейн, Болгария), содержания La отчетливо зависят от зольности и положения в колонке [135]. Здесь по мере роста зольности содержание лантана растет, а в золе такой рост идет только до определенного предела. Зола наиболее малозольной нижней пачки обогащена лантаном непропорционально зольности, в чем можно усматривать определенную добавку фракции $La_{\text{сорб}}$ или даже $La_{\text{био}}$ (развитие торфяника в условиях слабого минерального привноса).

В бурых углях нижнеплиоценового месторождения Елхово по данным анализов 33 керновых проб из трех пластов, средние содержания La повышены против кларка бурых углей. В ряду «уголь ($A^d = 23.3 \%$) \Rightarrow углистые породы ($A^d = 52.1$) \Rightarrow безугольные породы ($A^d = 86.0$)» содержания La в угле нарастают, а в золе дают промежуточный минимум в углистых породах [86], г/т:

В угле 20 \Rightarrow 33 \Rightarrow 72; в золе 101 \Rightarrow 64 \Rightarrow 83

Такое распределение указывает на некоторый вынос La из золы в обстановке формирования углистых пород. Возможно также, что поскольку углистые породы обычно залегают вблизи контактов угольного пласта с вмещающими породами, этот вынос происходил в диагенезе. По такому же типу в этих углях распределены также Р, Ва, Мп и, как ни странно, элементы-сульфофилы Cu, Zn, Pb. Лантан мог следовать за выносимым фосфором при растворении фосфатов; диагенетический вынос фосфора достаточно надежно доказан [331].

Верхнемиоценовые лигниты месторождения Domeniko, бассейн Elassona в центральной Греции, в среднем по 38 образцам из двух скважин содержат в 850 °С золе 77 г/т La. Максимальное содержание (132 г/т) найдено в образце с повышенной зольностью 28.8 % [699, р. 264–266] при средней зольности (наша оценка) 18.5 %³⁴.

В товарных каменных углях и антрацитах Бельгии [365, р. 148], сгруппированных нами по их назначению в ряд нарастающей зольности (бытовое топливо \rightarrow коксование \rightarrow промышленность \rightarrow ТЭС), содержание La в углях с некоторого момента резко нарастает, а в золе убывает. Это показывает, что здесь доминирует генетический класс $La_{\text{класт}}$, но имеется и класс $La_{\text{сорб}}$, при примерном соотношении их 3:1. Модальными формами этих классов могут быть для первого – глинистое вещество, а для второго – либо ОВ, либо аутигенные микроминералы La.

³⁴ Впрочем, сами авторы этих аномалий не отмечают и не интерпретируют.

Для шести образцов ближе не охарактеризованных американских лигнитов (вероятно, техасских) в одной из работ Р. Финкельмана приведен график в координатах « A^d , % – La, г/т», где видна линейная позитивная корреляция этих величин. Судя по графику, содержание La изменяется в интервале от ~ 1 до ~ 50 г/т, максимальное отвечает углистой породе с $A^d \sim 75$ % [469, р. 86].

В юрских суббитуминозных углях месторождения Division Mountain (Юкон, Канада), в ряду нарастания средней зольности (A^d , %) «уголь (19.1 %) \Rightarrow углистые породы (46.4 %) \Rightarrow партинги (84.8 %)» содержания La (г/т) нарастают [356, р. 30]: 8 \rightarrow 16 \rightarrow 19. Однако прирост его содержания непропорционален увеличению зольности. Если пересчитать средние содержания на золу, то получим характерный максимум в углистых породах, указывающий на добавку сорбционного лантана, скорее всего в форме $La_{мин}$ (в каолините?), г/т: 42 \rightarrow 70 \rightarrow 22.

В трех образцах энергетических углей Австралии и США (см. табл. 28) было изучено распределение La по шести плотностным фракциям, г/см³: < 1.3, 1.3–1.4, 1.4–2.0, 2.0–2.4, 2.4–2.8, > 2.8 (рис. 18). Как видно, везде по мере роста зольности фракций наблюдается картина, типовая для углефильных элементов: рост содержаний La в угле и убывание – в золе. Осложнение монотонных зависимостей в тяжелых фракциях может объясняться присутствием карбонатной формы La.

Петрографический состав

О связи содержаний La с петрографическим составом углей известно немного.

По данным индийских геологов [495, р. 272], изучавших отдельные литотипы из пяти пермских и одного третичного угля, содержания в них La колеблются в широком диапазоне от 2.4 до 53.2 г/т с экстремальными содержаниями в третичных углях Бараголай (витрен и высокзольный дю-

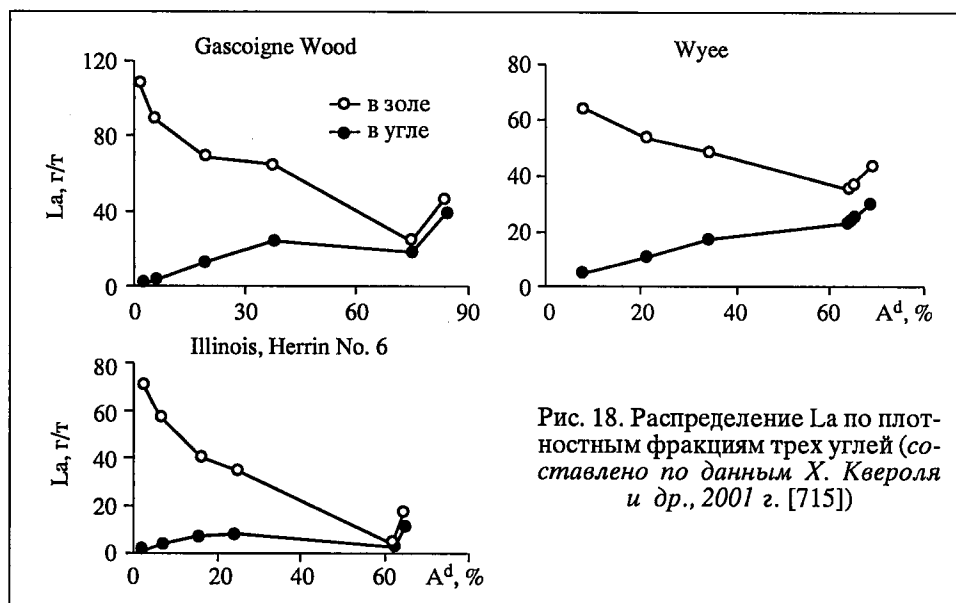


Рис. 18. Распределение La по плотностным фракциям трех углей (составлено по данным Х. Квероля и др., 2001 г. [715])

рен соответственно). Поскольку в целом по литотипам содержания La сильно коррелируются с их зольностью, это указывает на доминирование виртуальной фракции $La_{тер}$. В Аппалачских углях отмечены случаи обогащения лантаном витренов и фюзенов в сравнении с вмещающими их рядовыми углями [842].

Положение угля в колонке пласта

В углях усятской свиты балахонской серии P_1 Кузбасса (Араличевский угленосный район) отмечено накопление лантана в прикровельной пачке пласта II. Другие РЗЭ такого накопления не показывают [11].

В палеоценовом лигнитовом пласте Beulah, Северная Дакота, мощностью ~ 1 м La отчетливо обогащает сернистую припочвенную пачку мощностью ~ 0.4 м (45.4 г/т против фоновых 1.3–8.1), которая лишь весьма незначительно обогащена фосфором (0.042 % против 0.027–0.033) [590, р. 72, 74]. При зольности этой пачки 22 %, в пересчете на золу получается ~ 225 г/т La, что намного больше, чем в глинистых породах почвы и кровли (32–36 г/т). Приходится допустить, что здесь имеется специфический эффект контактового обогащения.

2.5.8. ВОПРОСЫ ГЕНЕЗИСА

Условия накопления в углях лантана специально не изучали. По аналогии с иттрием, скандием и некоторыми редкими элементами-гидролизатами наиболее значимым фактором должен быть терригенный или вулканогенный петрофонд с повышенным фоном РЗЭ.

Петрофонд

Как мы видели в общем очерке (см. разд. 2.3), наиболее реальным источником лантана в углях являются щелочные или субщелочные гранитоиды в обрамлении области торфонакопления. При этом терригенные La-содержащие минералы могли частично выщелачиваться в торфяных водах с последующей сорбцией La на ОВ и образованием формы $La_{орг}$. Например, обращает на себя внимание, что отмеченная нами аномалия La в нижнемеловых лигнитах Северного Онтарио [621] зафиксирована в углях, зола которых обогащена глиноземом (до 35 % Al_2O_3) и фосфором (до 0.7 % P_2O_5). Это позволяет нам связывать накопление La с материалом, поступавшим в торфяник при размыве коры выветривания.

Геохимическое картирование бурогоугольного пласта Балшенский (Софийский плиоценовый бассейн, Болгария), вскрытом семью скважинами на площади 2.2×0.7 км, выявило максимум с плавным убыванием к западу и более резким – к востоку. Полагают, что в месте максимума в плиоценовом торфянике разгружались грунтовые воды, дренировавшие юрскую карбонатную толщу, и подщелачивали торфяник, приводя к дополнительному связыванию La торфом [135].

В Южной Якутии по содержанию La четко выделяются угли, которые формировались в юрских межгорных впадинах в окружении гранитоидов. В этих углях отмечается корреляция La с Y, Yb, а также со Sc и Ag, она выражается в совпадении максимальной частоты встречаемости этих элементов-примесей в одних и тех же угленосных площадях и угольных пластах [203].

Такая связь может использоваться и для практических целей. Так, американские геологи использовали отношения $Al/(La + Sc)$ и La/Sc для идентификации и корреляции трех основных рабочих угольных пластов в Западном Кентукки. Оказалось, что использование этой триады тесно коррелирующих элементов весьма эффективно для данных целей. Например, пласты Спрингфилд и Дэйвис узнаются таким образом на протяжении всего бассейна Иллинойс [406].

Другим источником лантана может быть кислая пирокластика.

Например, пробы лигнитов бассейна Иоаннина в СЗ Греции с повышенным содержанием La [490, р. 125] ничем особенным не выделяются: их зольность и сернистость существенно не отличаются от проб геохимического фона. Однако можно предположить (по другим данным), что в таких лигнитах имеется примесь кислой пирокластики.

В пяти вертикальных профилях по карбоновому пласту Fire Clay (Восточный Кентукки) аномальные значения La зафиксированы в контактных секциях: под тонштейном (360–790 г/т) и над ним (430). Концентратором лантана оказался обнаруженный в двух профилях аутигенный монацит, заполняющий трещинки в глинистом веществе и клеточные полости в витрине. Поскольку в самом тонштейне лантана существенно меньше, то очевидно, что тонштейн послужил источником La (а также других REE, Y, U, Th и Zr) для соседнего угля [552]. Аналогично, отмеченное в той же работе обогащение некоторых секций карбонового угля Dean, ЮВ Кентукки [552], возможно, связано с примесью пирокластики, поскольку пласт Dean коррелируется с пластом Fire Clay.

В верхнемеловых углях Альберты (Канада) отмечается связь аномальных содержаний La (а также Ce , Th , Sr , Ba) с присутствием в углях (и в угленосной толще) прослоев бентонитов, пепловых туфов и туффитов [521].

Фации торфяника или диагенез?

Влияние фациального фактора на распределение лантана очевидно ввиду часто проявленной позитивной корреляции содержаний лантана и зольности. Однако детальное исследование показывает, что картина в действительности более сложна. Так, судя по табличным данным, приведенным в работе Т. Хаббарда и др. [561], в разнофациальных зонах на площади распространения карбонового пласта Upper Hance (ЮВ Кентукки) отмечаются многочисленные аномалии La , превышающие 150 г/т золы. Максимальное содержание (321 г/т) зафиксировано в южной зоне расщепления пласта, в низах верхней угольной пачки с зольностью 3.48 %, однако около двух десятков других аномалий на уровне 200–290 г/т отмечено и в центральной зоне слитного пласта, и в зоне озерно-болотной седиментации с кеннельскими углями, и в зоне северного выклинивания пласта. Поскольку (как и для иттрия) подавляющее большинство аномальных проб отличается и повышенным содержанием фосфора, то очевидно, что лантан присутствует в фосфатной форме, а его накопление контролировалось накоплением фосфата, имевшем место в основном в ходе диагенетических миграций фосфора к контактам пласта с вмещающими породами.

2.5.9. ПОВЕДЕНИЕ La ПРИ СЖИГАНИИ УГЛЕЙ

Мы располагаем данными о содержаниях лантана в зольных отходах ТЭС, сжигающих угли России [104, с. 152; 302, с. 200], Болгарии [792], Турции [586, 793], Голландии [657], Германии [381], Испании [636, 714, р. 338; 790], США [339, 409, 644, 718, р. 688; 752] и Бразилии [703, р. 5].

По совокупности этих данных можно заключить, что лантан не дифференцируется в продуктах сжигания. По данным экспериментов и термодинамических расчетов были оценены *усредненные коэффициенты обогащения La зольного уноса* (в сравнении с исходным углем) на ТЭС России. Они составляют 0.8–1.0 [302, с. 200], т. е. содержания La в уносах могут быть даже ниже, чем в исходном угле, и во всяком случае – не выше.

Имеющиеся данные по конкретным углям подтверждают такой вывод.

Так, при сжигании на ТЭС суббитуминозного испанского угля с зольностью 26.5 %, содержащего 14 г/т La, содержания La в уносе и шлаке оказались одинаковыми (56 и 55 г/т соответственно) [714, р. 338].

Если усреднить данные о содержаниях La в зольных отходах сжигания карбонового угля пласта Dean, ЮВ Кентукки [644], то получим следующую картину, г/т:

255 (зола исходного угля) \Rightarrow 211 (золошлаки) \Rightarrow 246 (экономайзер) \Rightarrow \Rightarrow 241 (уносы, уловленные в двухрядной серии из восьми механических сепараторов) \Rightarrow 244 (уносы, уловленные в трехрядной серии из шести электрофильтров).

Очевидно, что La не фракционируется в этих зольных отходах.

Энергетические каменные угли Австралии и США, импортируемые в Нидерланды, имеют среднюю зольность 11 % и среднее содержание La 7.6 г/т (или 69 г/т в пересчете на золу). По 16 сериям анализов, охвативших все нидерландские ТЭС с пылеугольной схемой сжигания, наблюдается следующее распределение концентраций La в технологической цепочке [657], г/т:

69 (зола исходного угля) \Rightarrow 69 (золошлак) \Rightarrow 69 (уносы с четырех полей электрофильтров с медианным диаметром частиц от 22 до 3 мкм) \Rightarrow 69 (эмитированный тончайший унос, три фракции с медианным диаметром от 3 до < 0.3 мкм).

Таким образом, La не фракционируется в данных зольных уносах.

Имеются также данные о гранулометрическом и фазовом фракционировании лантана в отходах некоторых ТЭС [409, 565], а также о выщелачивании лантана из зольных отходов [636, р. 411; 703, р. 5]. Так, во фракции зольного уноса 100–200 мкм на ТЭС Bull Run (штат Теннесси, США) было установлено относительное накопление La в стекловатой фазе, г/т:

| | |
|---|----|
| Стекловатая фаза (экстракция 1 % HF)..... | 61 |
| Муилит-кварцевый остаток экстракции..... | 0 |
| Магнитная фракция (экстракция HCl)..... | 14 |

Ощутимое присутствие La в магнитной фракции может объясняться вхождением существенной его доли в шпинелевую³⁵ фазу с замещением Al: $\text{Fe}_{3-x}(\text{Al}, \text{La}, \dots)_x\text{O}_4$ [565]. Накопление же La в стекловатой фазе объясняется, очевидно, тем, что коэффициент распределения La между кристаллической муилитовой фазой и расплавом существенно меньше единицы: $K_p^{\text{La}} = (\text{La})_{\text{тв}}/(\text{La})_{\text{ж}} \ll 1$.

³⁵ См. примечание на стр. 118.

2.5.10. ВЫВОДЫ

1. Кларк La в углях составляет 10–11 г/т без существенной разницы между бурыми и каменными. Однако золы каменных углей (76 ± 3 г/т) заметно богаче лантаном, чем золы бурых (62 ± 3 г/т). Зольный КК лантана равен 1.9, что характеризует La как умеренно углефильный элемент.

2. Хотя в большинстве углей La ведет себя как существенно терригенный элемент с преобладанием формы $La_{мин}$, известны угли и угольные включения с повышенным его содержанием. Учитывая биофильность La, в балансе формы $La_{орг}$ в угле при его околосларковых содержаниях нужно считаться и с его первично-растительной фракцией $La_{био}$.

3. Имеются некоторые данные (угли Кузбасса) о выносе La из углей в процессе их метаморфизма.

4. Условия накопления в углях La пока изучены слабо. Однако ясно, что сингенетические концентрации La связаны с петрофондом, обогащенным легкими РЗЭ. Такой материал могли поставлять редкоземельные щелочные и субщелочные граниты, пегматиты, а также развитые по ним коры выветривания. Возможен и пирокластический источник, о чем свидетельствуют накопления La возле тонштейнов. Наконец, в последние годы выявлены бурые угли, обогащенные РЗЭ (и в том числе лантаном) в результате наложения на них гидротермальной минерализации на стадии диагенеза и раннего эпигенеза.

2.6. ЦЕРИЙ

Данные о содержаниях Ce еще более ограничены, чем о содержаниях лантана, вследствие неудовлетворительной чувствительности массовых анализов на церий. Достоверными можно считать лишь определения методом ИНАА и ICP-MS для углей России, Чехии, южной Европы, Испании, Китая, США, Канады и Австралии.

2.6.1. ОСОБЕННОСТИ ГЕОХИМИИ ЦЕРИЯ В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА

Будучи довольно типичным элементом-гидролизатом, растворенный в природных водах церий Ce (III) даже в слабощелочных средах склонен к окислению до Ce (IV) и к последующему гидролизу. Именно с этим связаны две характерные аномалии Ce: «цериевый минимум» в морской воде и «цериевый максимум» в осаждающихся из нее гидроксидах железа – в частности, в железо-марганцевых конкрециях. Имеющиеся в литературе сведения о содержании Ce в морской воде отличаются противоречивостью, но в целом концентрации его весьма низки и составляют по большинству оценок 0.001–0.004 мкг/л. Сходимость цифр разных авторов для речных вод лучше, здесь содержания Ce, по-видимому, на 1–2 порядка выше и попадают в интервал 0.03–1.0 мкг/л.

Известно, что геохимическим барьером для церия служит гидроокись железа. В речных долинах Белоруссии, в местах появления сорбционного барьера $Fe(OH)_3$ (горизонт ожелезнения пойменных почв, железистый гель на выходах грунтовых вод, обломки болотных руд в русле) концентрация чернобыльского изотопа ^{144}Ce возрастает в 5–10 раз по сравнению с фоновой [145, с. 155].

В почвах, по данным, сведенным в справочнике В.В. Иванова [96, с. 171], содержится в среднем около 50 г/т Се. В золе современных бриофитов и сосудистых растений обнаружены весьма ощутимые количества Се: 420 и 530 г/т соответственно, причем бриофиты могут концентрировать Се и при низком содержании его в субстрате [740].

В дренажной системе около мощной ТЭС Savanna River Project (Южная Каролина, США) в течение года изучалось распределение Се на пути от золохранилища к соседнему болоту, куда по отводному каналу поступала зольная пульпа. Были получены следующие ряды концентрации Се, г/т:

вода 0.2 → осадок 130 → водные растения 10 → беспозвоночные 4 → рыбы 2.

Таким образом, биота слабо поглощает Се из воды, доминирует абиогенная компонента стока [400].

Церий в гумусовом ОВ и в торфах

В экспериментах по сорбции Се (III) на беззольной ГК, выделенной из подмосковного торфа (100 г ГК, 40 мл раствора CeCl_3 с концентрацией 21.5 мкг/л Се), максимум сорбции при pH 5.0 был достигнут через 1–2 суток и составил около 30 мг Се на 1 г ГК, т. е. ~ 3 % Се. Поглощение церия торфом трактуется как хемосорбция – комплексообразование [47].

Судя по аномалиям Се, обнаруженным с золах торфов в районе развития архейских пегматитов [232], фактором накопления Се является близость кислых или щелочных пород. Особенно важно питание торфяников щелочными водами, дренирующими карбонатные породы или массивы нефелиновых сиенитов. Дело в том, что концентрации Се в таких водах повышены селективно к другим РЗЭ вследствие более легкого окисления Ce^{3+} до Ce^{4+} . Ион Ce^{4+} , близкий по свойствам к Th^{4+} , образует растворимые комплексы с OH^- , CO_3^{2-} , F^- и вследствие этого хорошо мигрирует [142]. В кислой среде торфяников следует ожидать разрушения этих комплексов, восстановления Ce^{4+} до Ce^{3+} и фиксации его в гумусовом ОВ.

В торфах юга Западной Сибири, в среднем по 147 анализам, содержится 80 г/т Се [160], очевидно, в золе. В малозольных ($A^d \sim 3.3\%$) верховых торфах месторождения Чистое (Томская область) по пяти технологическим пробам определено от 1.8 до 6.9 г/т Се [25, с. 171].

В табл. 30 сведены данные о содержаниях Се в растительности и торфах Большого Васюганского болота³⁶. Как видно, содержания Се в растительности нарастают по мере улучшения минерального питания и при евтрофном питании оказываются в 1.5–2 раза выше, чем при олиготрофном. Существенно, что содержания Се только в верховом торфе оказываются сопоставимы с исходными содержаниями в растительности. Для других типов торфа содержания Се существенно выше, чем в растительности. Трудно это объяснить иначе, как добавкой сорбционного церия – фракции $\text{Ce}_{\text{сорб}}$.

В межгорном торфянике Филиппи (греческая Македония) содержания Се составляют 21–81 г/т золы [584, р. 1479]. При средней зольности 34.3 % это дает в среднем 57 г/т золы Ce^{37} .

³⁶ Средние по торфам рассчитаны нами с исключением цифр по осушенным торфяникам.

³⁷ Наши расчеты.

Таблица 30

**Средние содержания золы(числитель, %) и Се(знаменатель, г/т)
в растениях и торфах Большого Васюганского болота
(составлено по данным В.К. Бернатониса и др., 2002 г. [24, с. 209–212])**

| Материал | Тип торфяников | | | Среднее* |
|-------------|----------------|------------|------------|-----------|
| | Верховой | Переходный | Низинный | |
| Деревья | 2.03/0.54 | 2.02/1.40 | 2.51/1.06 | 2.19/1.00 |
| Кустарнички | 2.51/0.84 | 2.15/1.32 | 6.17/2.07 | 3.61/1.41 |
| Травы | 7.40/1.03 | 6.18/0.36 | 12.27/0.86 | 8.62/0.75 |
| Мхи | 3.17/0.92 | 3.45/1.47 | 9.78/1.66 | 5.44/1.35 |
| Торф | 2.95/1.35 | 6.20/6.68 | 8.30/9.35 | 5.82/5.79 |

* Наш расчет.

2.6.2. ОЦЕНКИ УГОЛЬНЫХ КЛАРКОВ

Ввиду малочисленности надежных данных, в 1985 г. кларк Се в углях нами вычислен не был, что не давало возможности вычислить зольный КК (коэффициент углефилльности). Все же, исходя из фактов накопления Се в углях и угольных включениях, КК был предположительно определен как « ≥ 1 (?)» [331, с. 209]. Судя по данным ИНАА, полученным для углей разных стран в последние десятилетия 20-го века, угольный кларк Се должен быть, по-видимому, не ниже 20 г/т. При условной средней зольности углей 20 % это даст на золу не менее 100 г/т Се – содержание, по меньшей мере в 1.5 раза превышающее кларк осадочных пород.

По оценке Д. Свейна, в большинстве углей содержания Се ложатся в интервал 2–70 г/т [768, р. 145]. Так, по угольным бассейнам США средние содержания Се колеблются от 11 до 25 г/т [500], а общее среднее оценивают как 21 г/т [470]. Относительно богаче церием карбоновые угли Аппалачей, а относительно беднее – мезокайнозойские угли Запада США. Среднее геометрическое содержание Се в 126 китайских углях составляет 38.2 (2.35–225) г/т [723]. По данным 110 анализов ближе не охарактеризованных китайских углей, фоновые содержания Се находятся в интервале от 1 до 77 г/т, при среднем арифметическом 26 г/т [557, р. 45].

В пермских каменных углях Австралии, по анализам 35 образцов из четырех скважин, содержится в среднем 27 (0–147) г/т Се [802].

В шести меловых суббитуминозных углях Нигерии содержится церия (г/т) в среднем 11.8 (от 5.2 до 18.7), заметно больше в зольном битуминозном угле – 39 [529], а по другим данным (три угля) – намного меньше, всего 1.8–2.2 [674]. Причина таких различий непонятна.

Согласно оценкам В. Боушки и И. Пешека [374], кларк Се (среднее геометрическое по 1091 анализу) для бурых углей мира составляет 12.9 г/т, а для миоценовых лигнитов Северо-Богемского бассейна (56 анализов) – 20.9 г/т.

В 2000 г. томские геохимики заново оценили кларк Се, учтя последние данные, полученные методом ИНАА для углей США, Канады, Турции, Швейцарии, России и некоторых других стран. Они получили среднее арифметическое содержание Се 19.7 г/т угля [6, с. 120]. Для Кузбаса по выборке 504 проб со средней зольностью 14 % среднее содержа-

ние Се составляет 19.5 г/т при колебаниях средних по девяти свитам угленосного разреза от 14.5 до 29.4 г/т Се.

2.6.3. НОВЫЕ ОЦЕНКИ

Новый расчет кларков Се, выполненный М.П. Кетрис в 2005 г., показал, что подключение к оценке большого количества новых анализов по ранее слабо изученным (или вовсе не изученным) углям привело к следующим результатам:

бурые угли (44 выборки, около 4.1 тыс. анализов): 22 ± 1 г/т (уголь) и 120 ± 10 г/т (зола);

каменные угли (57 выборок, около 6.9 тыс. анализов): 23 ± 0.1 г/т (уголь) и 140 ± 10 г/т (зола).

Таким образом, по содержанию Се каменные и бурые угли не различаются. Однако частотный график Се далек от «правильной» формы (особенно для каменных углей), что указывает на вероятность изменения кларка по мере накопления новых аналитических данных.

Коэффициент углефилльности

Принимая кларк Се в осадочных породах 56 г/т и общий зольный кларк Се 130 г/т, получим значение зольного КК Се (коэффициента углефилльности) равное $130/56 = 2.3$. Таким образом, на уровне мировых угольных кларков Се аттестуется как углефилльный элемент (более углефилльный, чем лантан).

Среднее содержание Се в золах карбоновых и пермских углей Минусинского бассейна (333 анализа) явно повышено и составляет 211 г/т, а во вмещающих породах (112 анализов) – 62 [9]. Расчет регионального коэффициента углефилльности дает значение ~ 3.4 . Таким образом, Се и для Минусинских углей – углефилльный элемент.

Как и для La, зольный КК Се для Кузбасса томские геологи определяли путем сравнения с кларком осадочных пород А.П. Виноградова (1962 г.), без учета того, что фоновые содержания Се в угленосном разрезе Кузбасса могут значительно отличаться от мирового (и к тому же очень неточного) кларка. Корректные данные имеются только для двух свит Араличевского геолого-промышленного района (табл. 31).

Судя по этим данным, в Кузбассе церий является элементом умеренной и средней углефилльности.

Таблица 31

Зольные КК Се (коэффициенты углефилльности) для двух свит Араличевского геолого-промышленного района Кузбасса
(составлено по данным С.И. Арбузова и др., 2000 г. [6, с. 141])

| Свита | Число анализов | | Содержание Се, г/т | | Зольный КК |
|---------------------------|----------------|--------|--------------------|----------|------------|
| | зола | породы | в золе | в породе | |
| Усятская, P ₁ | 26 | 23 | 137 | 51 | 2.7 |
| Ускатская, P ₂ | 7 | 2 | 133 | 102 | 1.3 |

2.6.4. НЕКОТОРЫЕ ЦЕРИЕНОСНЫЕ УГЛИ

Угли (или золы углей) с высокими содержаниями Се известны в России, Болгарии, Китае, Канаде и некоторых других странах.

Россия: разные угли

Предельно-высокое содержание церия в углях бывшего СССР В.Р. Клер оценивал цифрой 150 г/т [117, с. 68], но по современным данным, максимальные содержания Се более высокие.

Кизеловский бассейн: визейские каменные угли. В углистых песчаниках была зафиксирована аномалия Се – 133 г/т [271].

Миусинский бассейн: карбоновые и пермские каменные угли. По данным 333 анализов, средние содержания Се в трех месторождениях околоскладовые и составляют, г/т: 28.8 (Бейское месторождение, $n = 57$), 46.3 (Изыхское, $n = 103$) и 23.5 (Черногорское, $n = 173$). Наибольшая аномалия Се составляет 167 г/т или 1620 г/т в пересчете на золу, она зафиксирована в пласте ХХХ на Изыхском месторождении [9].

Приморье: молодые бурые угли. Наивысшее содержание Се = 250 г/т угля зафиксировано в пласте III на Реттиховском месторождении палеогеновых бурых углей в пробе с зольностью 27.8 %. Содержания Се, превышающие 100 г/т угля, отмечены еще в двух месторождениях: Раковском (пласт III мощностью 3.5 м с зольностью 23.1 %) и Павловском (пласт I мощностью 1.6 м с зольностью 16.9 %) [249, с. 242]. Здесь же отмечены содержания Се, превышающие 300 г/т золы: на месторождениях Чернокаменском (400 и 1100), Раковском (710), Павловском (разрез Лузановский – 310; разрез Павловский-2 – 710), Реттиховском (900)³⁸.

Украина: неогеновые угли

В бурых углях Западной Украины содержание Се повышено: 200–700 г/т в золах фракций, с максимумом в самых тяжелых ($> 2 \text{ г/см}^3$) [259].

Таджикистан: юрские антрациты

В Назар-Айлокомском месторождении установлена заметная конденсация Се, содержания которого в золе малозольных ($A^d = 3.2 \%$) и высокозольных ($A^d = 17.9 \%$) углей составляют 326 и 278 г/т, что указывает на существенный вклад виртуальной фракции $Se_{\text{сorp}}$ [46].

Болгария: разные угли

По немногим анализам болгарских углей, содержания Се здесь составляют 3–113 г/т угля и 58–360 г/т золы, причем средние содержания в золах углей везде выше местного геохимического фона в глинистых сланцах (52–69 г/т); в некоторых месторождениях (Перник) величина зольного КК достигает 6.8. При фракционировании углей церий уходит в тяжелую ($> 1.8 \text{ г/см}^3$) и отчасти в легкую ($< 1.4 \text{ г/см}^3$) фракции с минимумом в промежуточных ($1.4\text{--}1.8 \text{ г/см}^3$) [454].

Греция: неогеновые лигниты

Верхнемиоценовые лигниты месторождения Domeniko, бассейн Elassona в центральной Греции, в среднем по 38 образцам из двух скважин содержат Се в 850 °С золе 155 г/т. Максимальное содержание (259 г/т) найдено в образце с повышенной зольностью 28.8 % [699, р. 264–266], при средней зольности (наша оценка) 18.5 %.

В золе сернистых и зольных лигнитов бассейна Иоаннина в СЗ Греции, по выборке 26 проб фоновые содержания Се составляют 38–97 г/т

³⁸ Данные В.В. Середина [249, с. 242], пересчитанные нами с угля на золу.

зола, а в восьми пробах зафиксированы небольшие аномалии от 101 до 137 г/т зола [490, р. 125].

Китай: разные угли

В неназванных углях концентрации Се достигают 250 г/т угля [723] и 1200 г/т на золу [398].

В верхнепермских сернистых углях автономного региона Guangxi в южном Китае, по четырем пластам (4 пластовых и 11 секционных проб) из четырех действующих шахт, среднее содержание Се составляет 192 г/т. Максимальное содержание – 384 г/т и 1024 г/т в пересчете на золу³⁹ – отмечено в шахте Lilihuangling в пласте № 4 мощностью 2.9 м, в его нижней секции длиной 0.9 м, с зольностью 37.5 % и $S_{\text{общ}}$ 5.5 % [832].

Канада: меловые угли

В 12 разрезах, охватывающих 30 угольных пластов верхнемеловой угленосной формации Horseshoe Canyon, в районе Red Deer River valley (Альберта) содержания Се повышены и в среднем составляют от 15 до 96 г/т. При средней зольности углей по разрезам 10–20 % это дает в пересчете⁴⁰ на золу до 565 г/т Се [521]. При фоновых содержаниях Се в золе нижнемеловых лигнитов формации Mattagami (Северное Онтарิโอ) в интервале 100–200 г/т, аномальное составляет 1500 г/т [621]. Более конкретная информация, с сожалением, не приведена.

2.6.5. УГОЛЬНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ

Самые высокие концентрации Се, достигающие 1 %, отмечены в золах некоторых угольных включений [83, 140, 254, 310]. В среднем по семи выборкам (340 анализов) зола угольных включений содержат 500±130 г/т Се [311, с. 106], что примерно втрое выше зольного кларка Се для углей в пластах.

Например, в золе лигнитизированной древесины, захороненной в плиоценовых галечниках вскрыши Павловского бурогоугольного месторождения в Приморье, в среднем по анализам 12 образцов определено 864 г/т Се; максимальное содержание достигает 2408 г/т. В числе минеральных и микроминеральных фаз отмечены и Се-содержащие: бастнезит $\text{TR}_{\text{Се}}$ (CO_3) (F, Cl) и фосфаты [254].

Интересно сравнить содержание Се в витренизированных древесных включениях и в витрене из пластов. Используя табличные данные, приведенные Гр. Ескенази [456], для сопоставимых по зольности включений в олигоценовых породах болгарского месторождения Волче Поле и в витрене из бурогоугольных пластов, можно установить, что во включениях с железистой золой церия втрое больше, чем в пластовом витрене, а в других – наоборот, вдвое меньше.

Сравнение содержания Се в золе включения витренизированной древесины (обломок ствола, 3.5×0.15 м) с геохимическим фоном Се во вмещающих олигоценовых туфах (д. Тополово, Восточные Родопы, Болгария) [456] позволяет вычислить зольный КК:

| | |
|---|---------|
| Зола включения (3 пробы со средней зольностью 20.3 %) | 208 г/т |
| Туф | 93 г/т |
| Зольный КК | 2.2 |

³⁹ Наш пересчет.

⁴⁰ Наш пересчет.

Таким образом, в данном случае зольный КК Се не выше чем мировой зольный КК для бурых углей, составляющий 2.3.

2.6.6. ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ

Как и для лантана, невысокий в среднем коэффициент углефилльности Се означает, что в большинстве углей присутствует кластогенная виртуальная фракция (терригенная или вулканогенная) – Се_{класт}. В то же время наличие обогащенных церием угольных включений, малозольных углей (или соответствующих легких фракций) указывает и на существование виртуальной сорбционной фракции (Се_{сорб}), имеющей модальную форму либо органическую (Се_{орг}), либо минеральную (например, Се_{глин}), либо, что, видимо, столь же широко распространено, как и у лантана – аутигенную микроминеральную, скорее всего – фосфатную.

Соотношения виртуальных фракций или модальных форм

В разных углях отмечались изменчивые соотношения виртуальных (генетических) фракций церия – кластогенной (Се_{класт}) и сорбционной (Се_{сорб}), или модальных форм нахождения церия – минеральной (Се_{мин}) и органической (Се_{орг}).

Например, две первые плотностные фракции (1.2–1.4 г/см³) с выходом около 66 %, выделенные из угля пласта Двухаршинного на Черногорском месторождении Минусинского бассейна, забирают на себя более 58 % всего Се, причем в золе самой легкой фракции 1.2–1.3 г/см³ содержится 102 г/т Се. Однако в отличие от других РЗЭ наиболее обогащена церием зола не этой фракции, а более тяжелой (1.6–1.7 г/см³) с выходом около 4 %; здесь, по-видимому, концентрируются Се-содержащие акцессории – 136 г/т Се. На две последних высокозольных фракции (1.8 – > 2.0 г/см³) с выходом около 13 % приходится около 14 % всего Се, причем его содержание в их золах достигает 77.8 г/т [9, с. 121]. Эти данные позволяют оценить вклады виртуальных фракций церия: Се_{сорб}:Се_{класт} ~ 2.5:1.

По оценке чешских исследователей [600], доля формы Се_{орг}, определенная расчетным путем по анализам плотностных фракций двух ближе не охарактеризованных углей, составляет, % от валового содержания в угле: в буром угле Северо-Чешского бассейна – 81 (максимально возможная доля), в каменном угле Верхнесилезского бассейна – 26. Первая оценка скорее всего завышена за счет неучтенной микроминеральной формы.

В Северной Дакоте в палеоценовом лигнитовом пласте Beulah мощностью ~ 1 м Се отчетливо обогащает сернистую припочвенную пачку мощностью ~ 0.4 м (71.9 г/т против (9.2–19.8 г/т)), которая лишь весьма незначительно обогащена фосфором (0.042 % против 0.027–0.033) [590, р. 72, 74]. При зольности этой пачки 22 %, в пересчете на золу получается ~ 350 г/т Се, что намного больше, чем в глинистых породах почвы и кровли (41–49 г/т). Таким образом, вопреки выводу авторов о преимущественной «inorganic affinity» церия, мы должны допускать ощутимый вклад виртуальной фракции Се_{сорб}, которая в частном случае может иметь модальную форму как Се_{мин}, так и Се_{орг}.

Оценки величины «organic affinity» Се (доли формы Се_{орг} в валовом содержании церия в углях) для каменных углей из четырех угольных пластов США, полученные с помощью кривой обогатимости, составляют: 7 % (Herrin No. 6, Иллинойс) и 68, 64 и 89 % (Pittsburgh No. 8,

Западная Вирджиния, Blue Creek, Алабама и Rosebud, Монтана) [466, р. 37–40] с минимумом в наиболее зольном угле Иллинойса.

Из рассмотренных выше (см. табл. 27 для лантана) четырех профилей по пласту Lower Kittanning и сопровождающим его породам, по крайней мере в трех профилях Се обогащает золу угля – несомненное свидетельство добавок аутигенной фракции $Se_{\text{собр.}}$. В двух профилях зола угля оказалась беднее церием, чем подугольные породы-андерклеи – свидетельство доминирования здесь минеральной (скорее всего, каолининовой) формы церия.

Минеральная форма

В большинстве углей, по-видимому, доминирует форма $Se_{\text{мин.}}$. Такие данные получены для углей России, Великобритании, Болгарии, Испании, США.

Например, в антрацитах пласта i_3^8 (Восточный Донбасс) церий следующим образом распределен между ОВ и гидрослюдасто-каолинитовым глинистым веществом, г/г: $Se_{\text{орг.}} 5.2 \Rightarrow Se_{\text{мин.}} 110.8$ [107, с. 134], что указывает на резкое доминирование терригенного церия. В металлоносных углях Приморья В.В. Середин описал определенные с помощью микронзондового исследования минеральные концентраторы церия, в том числе монацит и фтор-карбонат-бастнезит [738].

Статистическая обработка анализов 24 проб типовых углей, представляющих основные бассейны Великобритании, показала, что главным носителем Се является иллит [757]. Суббитуминозный испанский уголь с зольностью 26.5 % содержит 28.9 г/т Се. Путем статистической обработки данных минералогических и химических анализов плотностных фракций было рассчитано, что легкие РЗЭ (включая Се) на 87 % входят в состав алюмосиликатов, в основном полевых шпатов [714, р. 336].

Конверсия сернистого угля Иллинойского бассейна (подробности этого процесса описаны выше, на с. 45) позволила рассчитать соотношение форм церия $Se_{\text{орг.}}/Se_{\text{мин.}} = 6/94$ [467].

В рассмотренных выше (см. табл. 28 для лантана) трех образцах энергетических углей Австралии и США было полуколичественно оценено фазовое распределение церия. Выяснилось, что во всех трех углях доминирует минеральный церий, сосредоточенный, по-видимому, главным образом в глинистом веществе.

Микроминеральная форма

Как и для лантана, широкое применение рекомендованной Геологической службой США методики селективного выщелачивания углей нередко показывает доминирование микроминеральной формы церия.

Так, в 10 стандартных образцах углей Аргоннской национальной лаборатории США до 70 % Се (в бурых углях) переходило в HCl-вытяжку, и до 28 % – в HNO_3 -вытяжку. Эти результаты интерпретируются как указания на преимущественно фосфатную (микроминеральную) форму церия [479].

В 12 витринитовых концентратах из каменных углей Востока США (9), Южного Йоркшира (2) и Сиднейского бассейна Австралии (1) содержание Се изменяется в диапазоне от 0.4 г/т (пласт № 9, Кентукки) до 10.2 г/т (пласт А, Массачусетс). Последнее значение в пересчете на золу ($A^d = 5.2\%$) составит 196 г/т. Вычисление отношения содержаний Се «в концентрате/в угле» показывает доминирование формы $Se_{\text{мин.}}$ по крайней мере в углях США. В концентратах Се

обычно позитивно коррелируется только с La [640], что указывает на общий минерал-носитель обоих элементов (скорее всего это акцессорные фосфаты).

В лигнитах Софийского бассейна и суббитуминозных углях Перника Се коррелируется с Sm и Th [609]. Это может указывать на общий носитель этих элементов, например, на монацит (?).

Имеются также не совсем понятные данные о содержании Се в пиритах из угля. Так, на содержание Се были проанализированы три образца пиритов из среднекарбоновых угольных пластов Северного Китая: один нодулярный (~ 35 г/т) из темных алевролитов, и два слоистых из самих углей (2–9 г/т) [634, р. 305–306]. Поскольку сульфидная форма церия представляется невероятной, можно предположить, что церий содержится не в самом пирите, а в захваченных пиритом минеральных или органических включениях.

Изменение форм нахождения

Как и для лантана, для церия следует ожидать изменения содержаний и формы нахождения в процессах термального эпигенеза и гипергенного окисления углей.

Катагенез (угольный метаморфизм)

При мягком электродиализе (рН средней камеры ~ 5.5) газового донецкого угля и вмещающего аргиллита извлечение в раствор Се не происходило. Это трактуется В.Ф. Раздорожным как доказательство отсутствия здесь подвижных (сорбированных) форм Се. Он полагает, что такая картина указывает на раннее (дометаморфическое) поступление в уголь почти всего Се [207], и, как нам кажется, может трактоваться как результат метаморфической трансформации («минерализации») форм церия в углях.

В метаморфическом ряду углей Кузбасса содержания Се изменяются не закономерно, потому что влияние метаморфизма подавляется влиянием зольности и состава терригенной золы. Последний заметно варьирует по площади бассейна, обогащаясь РЗЭ в направлении с севера на юг, по мере приближения к складчатому обрамлению Кузбасса [6, с. 137]. Пересчет содержаний Се на ОВ, сделанный для углей Томь-Усинского геолого-промышленного района, дал следующий ряд (г/т Се_{орг}, в скобках марка углей) [6, с. 138]: 29.7 (К) ⇒ 21.3 (ОС) ⇒ 14.1 (Т) ⇒ 16.3 (А). Хотя антрациты несколько искажают картину, все же заметна тенденция выноса церия по мере метаморфизма.

Контактный метаморфизм

На контакте пласта мелового каменного угля с дайкой щелочного базальта (месторождение Телква в Британской Колумбии, Канада), происходит формирование кокса, а далее на расстоянии около 1 м уголь интенсивно карбонизируется и теряет летучие. Изменению подвергается и НОВ угля: в нем резко возрастают зольность и содержание Са. Многие параметры проходят через экстремум в сильно измененном угле в 5 см от контакта. При этом происходит сильное накопление Се в коксе (26 г/т на контакте против 6.6 в неизмененном угле в интервале 65–210 см от контакта). Полагают, что Се привносится в горячий контакт из вмещающей породы [519].

Гипергенез

По мере окисления угля в пласте 19а на Бейском месторождении Минусинского бассейна, содержание в нем Ce^{41} сначала нарастает от ~ 7 в свежих углях до ~ 20 г/т в слабо окисленных, а затем подскакивает до ~ 30 г/т в рыхлых сильно окисленных углях [9, с. 121].

В пласте K_{12} на Сыллахском месторождении Южно-Якутского бассейна установлено накопление Се на выходе пласта в окисленных углях – в 1.2–2 раза большее, чем в неокисленных из скважин на глубине 30–180 м. Такие же явления отмечены и для других окисленных углей бассейна – в почве пласта Мощный Нерюнгринского месторождения, в кровле пласта H_{16} Эльгинского месторождения и др. Церий (вместе с лантаном и фосфором) концентрируется во фракциях 1.4–1.6 г/см³, где микрозондовым исследованием установлены точечные сгущения Се, которые, как и для La, интерпретируют как диагенетические фосфаты [297, с. 131].

2.6.7. ФАКТОРЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Вследствие частого доминирования кластогенной фракции церия, наиболее сильным фактором распределения оказывается зольность углей; влияние других факторов удается заметить реже, так как они обычно маскируются влиянием зольности.

Зольность

Если в углях доминирует кластогенная фракция $\text{Ce}_{\text{класт}}$, то наблюдается линейная корреляция «церий в угле – зольность». Если же имеется ощутимый вклад сорбционной фракции $\text{Ce}_{\text{сорб}}$, то линейность связи ослабляется. Как правило, вторые угли богаче церием, чем первые. Мы располагаем данными для углей России, Украины, Казахстана, Таджикистана, Бельгии, Болгарии, Турции.

Россия: каменные угли Кузбасса и Минусинского бассейна

Для углей Кузбасса по результатам анализов нескольких десятков проб получены следующие уравнения регрессии Се на зольность (А) [6, с. 139–140]: Се в угле, г/т = $1.46\text{A} + 2.06$; Се в золе, г/т = $1.48\text{A} + 80.37$. Таким образом, и в угле и в золе выявляется значимая позитивная корреляция. Очевидно, что такой тип зависимости в целом указывает на доминирование терригенной фракции Се в углях. Как правильно замечают томские геохимики, *«органическая [биогенная! – Я.Ю., М.К.] и сорбционная зола в данном случае является разбавителем»* [6, с. 138]. Однако они оговаривают, что изученная выборка гетерогенна: для части проб имеется тенденция к обратной зависимости содержаний Се в золе от зольности, что означает заметное присутствие виртуальной фракции $\text{Ce}_{\text{био+сорб}}$. Это подтверждается и сложной картиной распределения Се по фракциям разной плотности в углях марок Т и ОС, где и в угле и в золе содержания Се изменяются волнообразно (при явственном общем убывании в золе по мере роста плотности фракций) [6, с. 143], что указывает на меняющиеся вклады виртуальных фракций $\text{Ce}_{\text{био+сорб}}$ и $\text{Ce}_{\text{тер}}$.

По выборке 333 анализов углей Минусинского бассейна церий позитивно коррелируется с зольностью, с уравнением регрессии: $\text{Ce (г/т)} = 0.68\text{A}^d (\%) + 20.1$ [9].

⁴¹ Все цифры приблизительные, так как сняты нами с графика в [9, с. 224].

Украина: неогеновые угли

В бурых углях Западной Украины содержание Се составляет 200–700 г/т в золах плотностных фракций, с максимумом в самых тяжелых ($> 2 \text{ г/см}^3$). В плиоценовых углях на долю первых двух фракций ($< 1.6 \text{ г/см}^3$) приходится около 38 % валового Се, а в миоценовых – около 20 % [259]. В миоценовых углях Се связан с зольностью уравнением комбинационной модели: $\text{Се} = 21.2A (33 - A) + 8A^2$, где второй член отвечает терригенному церию. В плиоценовых углях связь лучше описывается линейной моделью: $\text{Се} = 5.37 (A - 5)$ [227].

Казахстан: юрские бурые угли

Для углей Шубаркольского месторождения, содержащих в среднем по трем угольным горизонтам 11–18 г/т Се, установлена значимая позитивная корреляция в координатах «Се в угле – зольность» [22].

Бельгия: товарные карбоновые угли

В товарных каменных углях и антрацитах [365, р. 148], по мере роста зольности содержание Се в углях с некоторого момента резко нарастает, а в золе убывает. Это показывает, что здесь доминирует виртуальная фракция $\text{Се}_{\text{тер}}$, но имеется и фракция $\text{Се}_{\text{сорб}}$, при примерном соотношении их 7:1. Модальными формами этих классов могут быть для первого – глинистое вещество, а для второго – либо ОВ, либо аутигенные микроминералы Се.

Болгария: плиоценовые угли Софийского бассейна

В буром угле мощного (15 м) пласта Балшенский содержания Се [135] отчетливо зависят от зольности и положения в колонке: по мере роста зольности содержание Се в угле растет, а в золе меняется незначительно, но с некоторым обогащением верхней пачки, где можно допустить максимальную сумму терригенной и сорбционных фракций церия.

В бурых углях нижнеплиоценового месторождения Елхово, по данным анализов 33 керновых проб из трех пластов, средние содержания Се несколько повышены против кларка бурых углей. В ряду «уголь ($A^d = 23.3 \%$) \Rightarrow углистые породы ($A^d = 52.1 \%$) \Rightarrow безугольные породы ($A^d = 86.0 \%$)» содержания Се в угле нарастают, а в золе – убывают [86]: Се в угле, г/т: $39 \Rightarrow 58 \Rightarrow 92$; Се в золе, г/т: $185 \Rightarrow 113 \Rightarrow 106$. Такое распределение указывает на существенный вклад сорбционной фракции $\text{Се}_{\text{сорб}}$.

Турция: палеогеновые угли

При среднем содержании Се в нижнеэоценовых углях бассейна Соргун 23 г/т ($A^d \sim 18 \%$), содержания его отчетливо нарастают по мере роста зольности, г/т: $7 (A^d = 5.2 \%) \Rightarrow 12 (A^d \sim 10.5 \%) \Rightarrow 38 (A^d \sim 30 \%)$ [589], что в данном случае связано с доминированием формы $\text{Се}_{\text{мин}}$.

США и Австралия: карбоновые каменные угли

В трех образцах энергетических углей Австралии и США было изучено распределение Се по шести плотностным фракциям. Картина вполне аналогична наблюдаемой для лантана (см. рис. 18): рост содержаний Се в угле и убывание – в золе. Как и для La, эта зависимость несколько осложняется накоплением Се в тяжелых фракциях – очевидно за счет карбонатной формы.

Канада: юрские суббитуминозные угли

В углях месторождения Division Mountain (Юкон), в ряду нарастания средней зольности (A^d , %): «уголь (19.1) \Rightarrow углистые породы (46.4) \Rightarrow

⇒ *партинги* (84.8), содержания Се, нарастают г/т: 16 (6–32) → 31 (17–49) → 40 (20–57) [356, р. 30]. Однако прирост содержания Се непропорционален увеличению зольности. Если пересчитать средние содержания Се на золу, то получим характерное убывание, свойственное всем углефильным элементам, г/т: 84 → 67 → 47.

Положение угля в колонке пласта

В трех прикровлевых секциях пласта верхнемеловых суббитуминозных углей общей мощностью 1.6 м (разрез Vesta Mine на месторождении Buttle River, в центральной Альберте, Канада), содержание Се резко повышено и составляет 35–60 г/т. В нижележащих 13 секциях по малозольным углям средней части пласта содержится только 3.5–16 г/т Се, а в трех-четырех припочвенных секциях – 15–32. С учетом зольности этих трех частей пласта (соответственно 19.5–36.2, 4.5–6.0 и 13–15 %) [489, р. 498], можно заключить, что прикровлевое обогащение непропорционально зольности, и, следовательно, имеет специфическую «контактовую» природу.

В Северной Дакоте в палеоценовом лигнитовом пласте Beulah мощностью ~ 1 м Се отчетливо обогащает сернистую припочвенную пачку мощностью ~ 0.4 м (71.9 г/т против 9.2–19.8 г/т), которая лишь весьма незначительно обогащена фосфором (0.042 % против 0.027–0.033 %) [590, р. 72, 74]. При зольности этой пачки 22 % в пересчете на золу получается ~ 350 г/т Се, что намного больше, чем в глинистых породах почвы и кровли (41–49 г/т). Приходится допустить, что здесь имеется специфический эффект «контактового» обогащения угля церием.

2.6.8. ВОПРОСЫ ГЕНЕЗИСА

Как и для лантана, накопление церия в углях было по преимуществу сингенетично угленакоплению. Источником церия могли быть породы в обрамлении угленосных бассейнов и реже – кислая пирокластика. Кроме того, формирование аномалий церия в угольном пласте могло контролироваться диагенетическими процессами миграции фосфора.

Петрофонд

Источником церия могут быть щелочные и субщелочные граниты, богатые акцессорными минералами-концентраторами Се, а также развитые по такому субстрату коры выветривания. Например, обращает на себя внимание, что отмеченная нами выше аномалия Се в нижнемеловых лигнитах Северного Онтарио [621] зафиксирована в углях, зола которых обогащена глиноземом (до 35 % Al_2O_3) и фосфором (до 0.7 % P_2O_5). Это позволяет нам связывать накопление Се с материалом, поступавшим в торфяник при размыве коры выветривания. Обогащенные терригенным церием бурые угли описаны в Кузбассе, Приморье и в Болгарии (см. очерк по лантану и раздел «Некоторые цериеносные угли»). При этом состав источника сноса может маркироваться индикаторным отношением Се/La. Так, в верхах угленосного разреза Минусинского бассейна значение величины Се/La в углях повышено и составляет 2.6–3.1, «в то время как обычно в углях оно не превышает 2. Это указывает на специфические условия угленакопления в Минусинском бассейне, отличающиеся от условий угленакопления в Кузбассе» [9, с. 210].

Геохимическое картирование буроугольного пласта Балшенский (Софийский плиоценовый бассейн, Болгария), вскрытого семью скважинами на площади 2.2×0.7 км, выявило поле повышенных концентраций Се в центральной части, открывающееся к южной рамке площади. Предполагают, что это обусловлено суммированием двух источников Се – терригенного (в основном от прилегающего с юга плутона Витоша) и гидрогенного (грунтовых вод из расположенных на СЗ юрских карбонатов). Последнее как будто косвенно подтверждается цериевым максимумом на кривой РЗЭ, нормированной по кларку «сланцев» [135, с. 134], что можно рассматривать как свидетельство некой добавки Се в уголь сверх терригенного ресурса.

Синхронный вулканизм

Небольшие аномалии Се в золе неогеновых лигнитов бассейна Иоаннина в СЗ Греции [490, р. 125] на первый взгляд непонятны: зольность и сернистость аномальных проб существенно не отличаются от проб геохимического фона. Однако можно предположить (по другим данным), что в лигнитах имеется примесь кислой пирокластики.

В верхнемеловых углях Альберты (Канада) отмечается связь аномальных содержаний Се (а также La, Th, Sr, Ba) с присутствием в углях (и в угленосной толще) прослоев бентонитов, пепловых туфов и туффи-тов [521].

В США (штат Юта), в верхнемеловом угольном пласте С (формация Mancos Shale) обнаружено заметное накопление Се в приконтактных пачках, прилегающих к почве и кровле пласта ($A^d = 9.8 \%$, $n = 17$) и к прослоям тонштейнов ($A^d = 9.4 \%$, $n = 16$). Если в центральных пачках пласта средние содержания Се составляют 137 г/т золы, то здесь 159 и 246 г/т соответственно [412]. Поскольку зольность обоих типов приконтактных углей почти одинакова, различие между ними следует отнести за счет пеплового материала. Более того – поскольку содержание Се в тонштейновых партингах составляет только 67 г/т, то указанное различие обязано вкладу $Se_{орг}$. Очевидно, что Се выщелачивался из партингов и связывался прилегающим торфяным (или уже буроугольным?) ОВ.

Как и для лантана, в углях карбонового пласта Fire Clay аномальные значения зафиксированы в контактных секциях: под тонштейном (740–1500 г/т) и над ним (820). Концентратором церия оказался обнаруженный в двух профилях аутигенный монацит, заполняющий трещинки в глинистом веществе и клеточные полости в витрене. Поскольку в самом тонштейне церия существенно меньше, то очевидно, что тонштейн послужил источником Се (а также других REE, Y, U, Th и Zr) для соседнего угля [552].

Аналогично лантану, в карбоновом угле пласта Dean, ЮВ Кентукки, наибольшее содержание Се отмечено в третьей сверху пачке (23 см) с самой низкой зольностью (2.41 %), несущей Се 1020 г/т золы [644]. По аналогии с трактовкой аномалий лантана, мы полагаем, что источником церия может быть пирокластика.

Влияние диагенеза

Накопления Се в верхнепермских сернистых углях автономного региона Guangxi в южном Китае [832] отмечено в тех пробах, где в золе повы-

шено содержание P_2O_5 (0.11 % на фоне 0.01–0.02 % в остальных пробах), что дает основание предполагать вхождение Се в фосфаты. Однако генетическая трактовка такой связи нам неясна. Это может быть связано как с условиями седиментогенеза (добавка материала коры выветривания, примесь пирокластики?), так и с миграцией фосфора в диагенезе. К последнему склоняет характер аномалий церия в углях Аппалачского бассейна.

Как и для Y и La, в разнофациальных зонах на площади распространения карбонового пласта Upper Hance (ЮВ Кентукки) отмечаются многочисленные аномалии Се, превышающие 300 г/т золы [561]. Максимальное содержание (790 г/т) зафиксировано в южной зоне расщепления пласта, в низах верхней угольной пачки с зольностью 3.48 %, однако около двух десятков других аномалий на уровне 300–600 г/т отмечено и в центральной зоне слитного пласта, и в зоне озерно-болотной седиментации с кеннельскими углями, и в зоне северного выклинивания пласта. Поскольку большинство аномальных проб отличается повышенным содержанием фосфора, то годится объяснение, предложенное нами выше для Y и La – диагенетические миграции церия.

2.6.9. ПОВЕДЕНИЕ Се ПРИ СЖИГАНИИ УГЛЕЙ

По совокупности данных о содержаниях церия в зольных отходах ТЭС, сжигающих угли России [104, с. 152; 302, с. 200], Болгарии [792], Турции [586, 793], Голландии [657], Германии [381], Испании [636, 714, р. 338; 790], США [339, 409, 644, 718, р. 688; 752] и Бразилии [703] можно заключить, что, будучи типичным элементом-литофилом и не образуя летучих соединений, церий, подобно иттрию и лантану, не дифференцируется в продуктах сжигания.

Например, по нашим данным (Остащенко, Юдович, 1997 г.), на воркутинской ТЭЦ-2, сжигающей каменные угли Печорского бассейна, Се следующим образом распределен между золошлаками (25 проб) и уносами (25 проб), г/т: золошлаки – 80, уносы – 78. Таким образом, при сжигании воркутинских углей церий не фракционируется.

На Новочеркасской ГРЭС, работающей на антрацитах Восточного Донбасса, Се распределяется в продуктах сжигания следующим образом (первая цифра – концентрация, г/т, вторая – % от массы Се в исходном товарном угле): *товарный уголь* – 28.9 (100) \Rightarrow *шлак* – 74.4 (9.8) \Rightarrow *уловленный зольный унос* – 69.9 (50.0) \Rightarrow *эмитированный зольный унос* – 62.9 (2.3). Таким образом, и здесь Се слабо дифференцируется в продуктах сжигания, более или менее равномерно распределяясь между шлаком и уносами [104, с. 172–173]. При сжигании на ТЭС суббитуминозного испанского угля с зольностью 26.5 %, содержащего 14 г/т Се, содержания его в уносе и шлаке оказались практически одинаковыми (118 и 112 г/т соответственно) [714, р. 338].

Если усреднить данные о содержаниях Се в зольных отходах сжигания карбонового угля пласта Dean, ЮВ Кентукки [644], получим следующую картину, г/т:

510 (зола исходного угля) \Rightarrow 419 (золошлаки) \Rightarrow 502 (экономайзер) \Rightarrow 491 (уносы, уловленные в двухрядной серии из 8 механических сепараторов) \Rightarrow 493 (уносы, уловленные в трехрядной серии из 6 электрофильтров).

Очевидно, что и здесь Се не фракционируется в зольных отходах.

Энергетические каменные угли Австралии и США, импортируемые в Нидерланды, имеют среднюю зольность 11 % и среднее содержание Се 17 г/т (или 155 г/т в пересчете на золу). По 16 сериям анализов, охвативших все голландские ТЭС с пылеугольной схемой сжигания, наблюдается следующее распределение концентраций Се в технологической цепочке [657], г/т:

155 (зола исходного угля) \Rightarrow 147 (золошлак) \Rightarrow 151 (уносы с четырех полей электрофильтров, с медианным диаметром частиц от 22 до 3 мкм) \Rightarrow 151 (эмитированный тончайший унос, три фракции с медианным диаметром от 3 до < 0.3 мкм).

Таким образом, церий также не фракционируется в зольных отходах сжигания.

В технологической цепочке энергоблока № 3, где сжигают мало-зольные и низкосернистые угли центральных Аппалачей ($A^d = 9.1$ %, $S = 0.72$ %), Се распределен следующим образом, г/т:

240 (зола исходного угля) \rightarrow 210 (золошлаки – bottom ash) \rightarrow 210 (грубая фракция уносов) \rightarrow 210 (тонкая фракция уносов) [339, р. 24, 34].

Если верить этим данным, Се в продуктах сжигания не дифференцируется, но при этом частично безвозвратно уходит в газовую фазу, обедняя эти отходы по сравнению с золой исходного угля.

Если из средних цифр содержания Се в золах углей, сжигаемых на 11 болгарских ТЭС [792], выбрать наибольшую – 127 г/т (ТЭС Руссе, Свистов, Варна и Девня), то Се распределяется в продуктах сжигания следующим образом, г/т:

127 (исходная зола) \Rightarrow 81 (золошлаки – bottom ash) \Rightarrow 102 (уносы).

Таким образом, как это ни странно, происходит обеднение церием промышленных зольных остатков, что указывает на безвозвратную эмиссию значительной части Се. Болгарские авторы оценивают эту часть как 30–40 % (!).

Как видно на примере сжигания углей ФРГ [381], твердофазная эмиссия Се не зависит ни от марки угля, ни от способа сжигания. Церий лишь незначительно обогащает самую тонкую фракцию уноса, по сравнению с основной массой уноса, уловленного на электрофильтрах.

Имеются также противоречивые данные о гранулометрическом и фазовом фракционировании Се в отходах некоторых ТЭС [565, 409], а также о выщелачивании Се из зольных отходов [636, р. 411; 703, р. 5].

Так, во фракции зольного уноса 100–200 мкм на ТЭС Bull Run (штат Теннесси, США) было установлено относительное накопление Се в магнитной фракции, г/т:

| | |
|---|-----|
| Стекловатая фаза (экстракция 1 % HF)..... | 119 |
| Муллит-кварцевый остаток экстракции..... | 6 |
| Магнитная фракция (экстракция HCl)..... | 141 |

Накопление Се в магнитной фракции может объясняться вхождением существенной его доли в шпинелевую⁴² фазу с замещением Al: $Fe_{3-x}(Al, Ce...)_xO_4$ [565]. Присутствие же Се в стекловатой фазе объясняется, очевидно, тем, что коэффициент распределения Се между кристаллической муллитовой фазой и расплавом существенно меньше единицы: $K_p^{Ce} = (Ce)_{тв} / (Ce)_{ж} \ll 1$.

Из уносов пяти крупных испанских ТЭС были выделены две фракции: а) магнитная, обогащенная магнетитом (28 %) и гематитом (11 %),

⁴² См. примечание на с. 118.

с выходом 0.7–4.1 % и средней зольностью (500 °С) 98.2 %; б) углистая, обогащенная недожогом, с выходом 1.6–22.8 % и средней зольностью 81.4 % [791, р. 1567, 1574]. Содержания церия в этих фракциях были пронормированы по содержаниям Се (г/т) в исходном уносе (коэффициент в скобках):

Магнитная фракция..... 103 (0.9)

Углистая фракция 115 (1.0)

Как видим, церий практически не фракционируется.

2.6.10. ВЫВОДЫ

1. Кларк Се в углях составляет $(22-23) \pm 1$ г/т, как для бурых, так и для каменных углей. При среднем содержании в золе 130 г/т, Се аттестуется как умеренно углефильный элемент ($KK = 2.3$).

2. Известны угли и угольные включения, в золах которых концентрации Се более чем на порядок превышают кларковые.

3. Условия сингенетичного накопления Се в углях те же, что и для лантана: близость пород с вышекларковым фоном Се, а также попадание в торфяники кислой пирокластики. Специфическим только для Се могло быть питание торфяника щелочными водами с растворенным в них Se^{4+} .

4. Для построения полноценной картины геохимии Се в углях предстоит значительная аналитическая работа с применением современных методов ИНАА и ICP-MS.

2.7. ПРОЧИЕ ЛЕГКИЕ ЛАНТАНОИДЫ: Pr, Nd, Sm, Eu

2.7.1. ЛЕГКИЕ ЛАНТАНОИДЫ В ТОРФАХ

Достоверных данных пока еще очень мало. В малозольных ($A^d \sim 3.3$ %) верховых торфах месторождения Чистое (Томская область) по пяти технологическим пробам определено от 0.2 до 0.8 г/т самария. При этом около 62 % самария приходится на подвижную (в основном водорастворимую и сорбированную – извлекаемую 0.5 н. NH_4Cl) форму [25]. В табл. 32 сведены данные о содержаниях Sm в растительности и торфах Большого Васюган-

Таблица 32

Средние содержания золы (числитель, %) и Sm (знаменатель, г/т) в растениях и торфах Большого Васюганского болота
(составлено по данным В.К. Бернатониса и др., 2002 г. [24, с. 209–212])

| Материал | Тип торфяников | | | Среднее* |
|-------------|----------------|------------|------------|-----------|
| | Верховой | Переходный | Низинный | |
| Деревья | 2.03/0.55 | 2.02/0.55 | 2.51/0.58 | 2.19/0.56 |
| Кустарнички | 2.51/0.54 | 2.15/0.52 | 6.17/0.62 | 3.61/0.56 |
| Травы | 7.40/0.63 | 6.18/0.64 | 12.27/0.47 | 8.62/0.56 |
| Мхи | 3.17/0.63 | 3.45/0.72 | 9.78/1.28 | 5.44/0.58 |
| Торф | 2.95/0.12 | 6.20/0.78 | 8.30/0.92 | 5.82/0.61 |

* Наш расчет.

ского болота – крупнейшего торфяного массива на планете. Цифры получены путем нейтронно-активационного анализа 53 проб растений и 306 проб торфов⁴³. Как видно, содержания Sm в растениях слабо зависят от таксономической принадлежности и типа их питания. Впрочем, его можно считать бриофильным элементом: при богатом питании содержания самария в мхах достигают 1.28 г/т. При этом только в верховых торфах самария меньше чем в растениях (указание на вынос при торфообразовании). В более щелочных средах самария в торфах столько же, сколько и в растительности. Это значит, что в отличие от La и Ce существенного привноса Sm при торфообразовании не происходит. Такой вывод важен для угольной геохимии, *можно предположить, что в малозольных углях с низкими содержаниями Sm (где можно пренебречь вкладом Sm в составе глинистого вещества) значительная доля Sm представлена первично биогенной фракцией растительной золы – Sm_{био}*.

Имеются современные данные об околоскларковых содержаниях легких лантаноидов в мощнейшем (до 190 м) межгорном торфянике Филиппи (греческая Македония). Здесь по шести пробам из трех скважин ручного бурения, вскрывших залежь в интервале 2.1–6.7 м от поверхности, содержания лантаноидов составляют, г/т золы:

Pt – 2.5–10.1, что при средней зольности 34.3 % дает в среднем 7.3 г/т золы⁴⁴; Nd – 9–36, или в среднем 28 г/т золы; Sm – 1.5–6.4, или в среднем 4.9 г/т золы.

2.7.2. ОЦЕНКИ УГОЛЬНЫХ КЛАРКОВ

Празеодим

По оценке томских геохимиков (2000 г.) кларк празеодима лежит в интервале 1–4 г/т [6, с. 122], а по мнению Д. Свейна – в гораздо более широком интервале: 1–10 г/т [768, р. 145]. Опираясь на данные о содержаниях La и Ce, полученные прецизионным методом ИНАА, Р. Финкельман считает, что прежние в основном полуколичественные оценки содержаний празеодима в углях США были завышены на 80 % [473]. Согласно оценке В. Боушки и И. Пешека [374], кларк Pt (среднее геометрическое по 538 анализам) для бурых углей мира составляет 6.4 г/т. Эта оценка, по-видимому, завышена. По данным 110 анализов ближе не охарактеризованных китайских углей, фоновые содержания Pt находятся в интервале от 0.2 до 8.5 г/т, при среднем арифметическом 3 г/т [557, р. 45].

Неодим

По оценке томских геохимиков (2000 г.) кларк неодима лежит в интервале 5–25 г/т [6, с. 122], а по Д. Свейну, в несколько более широком интервале: 3–30 г/т [768, р. 145]. В австралийских углях определено 6.3–24, в швейцарских 1.3–15, в канадских 1.7–22, в углях Востока США 1.4–60, в углях Вирджинии 2.7–22 г/т, в китайских 3.8–85, в германских 1.7–14 г/т [768, р. 144–145]. По другим данным в углях США и Канады определено от 2 до 20 г/т, в золах от 30 до 50 г/т Nd [567, 620, 702]. Среднее геометрическое содержание Nd в 127 китайских углях составляет 16.8 (0.06–87.7) г/т [723].

⁴³ Средние по торфам рассчитаны нами с исключением цифр по осушенным торфяникам.

⁴⁴ Наши расчеты.

Опираясь на данные о содержаниях La и Ce, полученные прецизионным методом ИНАА, Р. Финкельман считает, что прежние (в основном полуколичественные) оценки содержаний неодима в углях США были завышены на 25 % [473]. Среднее содержание Nd в углях США он оценивает цифрой 9.5 г/т [470].

Согласно оценкам В. Боушки и И. Пешека [374], кларк Nd (среднее геометрическое по 891 анализу) для бурых углей мира составляет 5.7 г/т, а для миоценовых лигнитов Северо-Богемского бассейна (55 анализов) – 10.6 г/т.

Томские геохимики в 2000 г. переоценили кларк неодима по 14 выборкам углей России, США, Канады и других стран, получив цифру 9.4 г/т [6, с. 120].

В золе лигнитизированной древесины, захороненной в плиоценовых галечниках вскрыши Павловского бурогоугольного месторождения в Приморье, в среднем по анализам 12 образцов определено 403 г/т Nd; максимальное содержание достигает 1038 г/т. В числе минеральных и микроминеральных фаз отмечены и Nd-содержащие: бастнезит $TR_{Ce}(CO_3)$ (F, Cl) и фосфаты [254].

Самарий

В углях Австралии определено 0.8–6.7, Англии 0.5–2.5, Бельгии 1–6, Болгарии 0.3–19, Канады 0.4–4.8, Китая 0.08–14.4, Германии 0.21–0.81, Швейцарии 0.29–2.8, США 0.4–14 г/т Sm [768, р. 144–145]. По другим данным в углях США, Канады и Болгарии [88, 454, 500, 620] содержится от 0.4 до 4.4 г/т, в золах в среднем от 7 до 22 г/т Sm. Среднее содержание самария в углях США оценивают цифрой 1.7 г/т [470].

Согласно оценкам В. Боушки и И. Пешека [374], кларк Sm (среднее геометрическое по 906 анализам) для бурых углей мира составляет 1.2 г/т, а для миоценовых лигнитов Северо-Богемского бассейна (56 анализов) – 2.0 г/т.

Европий

Кларк европия, как полагает Д. Свейн, лежит в интервале 0.1–2 г/т [768, р. 145]. В углях Австралии определено 0.17–1.9, Англии 0.2–2.0, Бельгии 0.2–2.0, Болгарии 0.02–1.5, Канады 0.1–0.9, Китая 0.021–2.0, Швейцарии 0.024–0.70, США < 0.1–3.8 г/т Eu [768, р. 144–145]. По другим данным в углях США, Канады и Болгарии содержится в среднем от 0.12 до 0.52 г/т, в золах от 2 до 5.4 г/т Eu. Среднее содержание европия в углях США оценивают цифрой 0.4 г/т [470]. Среднее геометрическое содержание Eu в 126 китайских углях составляет 0.57 (0.02–2.54) г/т [723].

Товарные энергетические угли, сжигаемые на ТЭС в странах ЕС (в том числе импортируемые из Чехии, Польши и ЮАР), содержат Eu в средней концентрации от 0.2 г/т (угли Чехии) до 0.7 г/т (угли Великобритании) (табл. 33).

В частности, по этим данным британские угли богаче европием, чем германские.

В 2000 г. сибирские геохимики заново оценили кларк Eu, учтя последние данные, полученные ме-

Таблица 33

Содержание Eu в товарных углях, сжигаемых на ТЭС в странах ЕС
(составлено по данным Е. Саббиони и др., 1983 г. [731])

| Страна добычи угля | Число проб | Содержание Eu, г/т, в скобках – пределы среднего |
|--------------------|------------|--|
| Великобритания | 7 | 0.7 (0.3–1.2) |
| ФРГ | 5 | 0.35 (0.28–0.44) |
| Чехия | 1 | 0.2 |
| Польша | 1 | 0.35 |
| ЮАР | 2 | 5.6 (4.2–7.4) |

тодом ИНАА для углей США, Канады, Турции, Швейцарии, России и некоторых других стран. Они получили среднее арифметическое содержание Eu 0.59 г/т угля [6, с. 120]. Для Кузбасса по выборке 504 проб со средней зольностью 14 % среднее содержание Eu составляет 0.50 г/т при колебаниях средних по 9 свитам угленосного разреза от 0.35 до 0.73 г/т.

2.7.3. НОВЫЕ ОЦЕНКИ

В 2005 г. М.П. Кетрис, используя все накопленные к 1.09.2005 г. данные, заново оценила угольные кларки легких редких лантаноидов (табл. 34).

Таблица 34

Новые оценки кларков легких редких лантаноидов в углях, г/т
(составила М.П. Кетрис, данные на 1.09.2005 г.)

| Элемент | В углях | | В золах углей | |
|---------|-----------|-----------|---------------|----------|
| | бурых | каменных | бурых | каменных |
| Pr | 3.5±0.3 | 3.4±0.2 | 13±2 | 26±3 |
| Nd | 11±1 | 12±1 | 58±4 | 75±4 |
| Sm | 1.9±0.1 | 2.2±0.1 | 11±1 | 14±1 |
| Eu | 0.50±0.02 | 0.43±0.02 | 2.3±0.2 | 2.6±0.1 |

2.7.4. ОЦЕНКИ РЕГИОНАЛЬНОЙ УГЛЕФИЛЬНОСТИ

Для некоторых углей существуют региональные оценки углефилльности, полученные путем сравнения средних содержаний лантаноидов в золах углей и в углевмещающих породах. Поскольку таких оценок (сделанных на основании достаточно достоверных количественных определений) все еще очень немного, все они представляют значительный интерес для геохимика.

Кузбасс

Такие оценки имеются для двух свит Араличевского геолого-промышленного района (табл. 35).

Судя по этим данным, Sm и Eu являются в углях Кузбасса элементами низкой и средней углефилльности.

Таблица 35

Зольные КК (коэффициенты углефилльности) легких лантаноидов для двух свит Араличевского геолого-промышленного района Кузбасса
(составлено по данным С.И. Арбузова и др., 2000 г. [6, с. 141])

| Элемент | Усятская свита, P ₁ | | | Ускальская свита, P ₂ | | |
|---------|--------------------------------|----------------------------------|------------|----------------------------------|---------------------------------|------------|
| | Зола углей (26 проб), г/т | Вмещающие породы (23 пробы), г/т | Зольные КК | Зола углей (7 проб), г/т | Вмещающие породы (2 пробы), г/т | Зольные КК |
| Sm | 13.3 | 4.9 | 2.7 | 16.7 | 8.5 | 2.0 |
| Eu | 3.3 | 1.8 | 1.8 | 5.7 | 1.7 | 3.4 |

Минусинский бассейн

Для зол карбоновых и пермских углей имеются оценки содержаний Sm и Eu по выборке 333 проб углей со средней зольностью 17.6 %, что дает возможность вычислить среднее содержание лантаноидов в золе [9, с. 208]. Приведены также средние содержания этих лантаноидов по выборке более чем 100 проб вмещающих пород [9, с. 228], что позволяет вычислить оценки коэффициентов углефилльности (зольных КК).

Среднее содержание *самария* в золах составляет 12.4 /т, а во вмещающих породах – 5.1 г/т. Расчет коэффициента углефилльности дает значение ~ 2.4. Таким образом, Sm для Минусинских углей – умеренно углефилльный элемент. По той же выборке, при среднем содержании *европия* в золах углей 4.3 и во вмещающих породах 1.78 г/т, коэффициент углефилльности Eu равен 2.4, т. е. такой же, как и для самария.

США – Пенсильванский бассейн

Аналогично приведенным выше данным для Y и La, в четырех профилях по пласту Lower Kittaning и сопровождающих его породах [735] легкие лантаноиды обогащают золу угля (табл. 36) и это несомненное свидетельство добавок аутигенной фракции РЗЭ_{сорб.} Только в одном профиле зола угля оказалась несколько беднее РЗЭ, чем андерклей, что указывает на

Таблица 36

Сравнение содержаний легких лантаноидов в золах углей пласта Lower Kittaning и в сопровождающих пласт породах
(составлено по данным С. Шатцеля и Б. Стюарта, 2003 г. [735])

| Профиль и зольность* | Содержание РЗЭ, г/т* | | | Зольные КК** | |
|---------------------------------------|----------------------|------------------|--------------|--------------|----------------|
| | в золе углей | в сланцах кровли | в андерклеях | Зола/кровля | Зола/андерклей |
| Неодим | | | | | |
| Clearfield, A ^d = 14.8 % | 82 | 51 | 42 | 1.61 | 1.95 |
| Enon Valley, A ^d = 12.9 % | 63 | 53 | 58 | 1.19 | 1.09 |
| Ogle, A ^d = 16.6 % | 89 | 42 | 55 | 2.12 | 1.62 |
| West Freedom, A ^d = 11.5 % | 116 | 76 | 128 | 1.53 | 0.91 |
| Самарий | | | | | |
| Clearfield, A ^d = 14.8 % | 19 | 9.2 | 6.3 | 2.06 | 3.02 |
| Enon Valley, A ^d = 12.9 % | 15 | 9.2 | 10 | 1.63 | 1.50 |
| Ogle, A ^d = 16.6 % | 18 | 8.2 | 13 | 2.20 | 1.38 |
| West Freedom, A ^d = 11.5 % | 30 | 13 | 30 | 2.31 | 1.00 |
| Европий | | | | | |
| Clearfield, A ^d = 14.8 % | 4.2 | 1.8 | 1.1 | 2.33 | 3.82 |
| Enon Valley, A ^d = 12.9 % | 3.6 | 1.6 | 2.0 | 2.25 | 1.80 |
| Ogle, A ^d = 16.6 % | 3.9 | 1.5 | 3.0 | 2.60 | 1.30 |
| West Freedom, A ^d = 11.5 % | 6.5 | 2.3 | 7.2 | 2.83 | 0.90 |

* Три секционные пробы, наш расчет.

** Наши расчеты.

доминирование здесь минеральной (каолинитовой?) формы легких лантаноидов.

2.7.5. НЕКОТОРЫЕ УГЛИ, ОБОГАЩЕННЫЕ ЛЕГКИМИ ЛАНТАНОИДАМИ

Несмотря на то, что практически в каждой современной работе, выполненной с применением методов ИНАА и ICP-MS, определены от 5 до 11 редких лантаноидов, углей (или зол углей), достоверно обогащенных этими элементами, известно пока очень немного. Фактически это не более десятка пластов или месторождений в России (Кузбасс и Приморье), Болгарии, Греции, Канаде, США (штат Кентукки) и в Китае.

Россия: разные угли

Кузбасс, Ольжерасское месторождение, пласт XVII с зольностью 8.1 % [6, с. 128]

Здесь по шести пробам зафиксированы аномальные содержания Eu в золе: 4.3 г/т.

Минусинский бассейн: карбоновые и пермские угли

Угли трех главных месторождений (Бейского, Изыхского и Черногорского), по данным томских геологов [9], обогащены легкими лантаноидами (табл. 37).

Приморье, Реттиховское эоценовое бурогольное месторождение, верхняя часть пласта III мощностью 0.9 м, с зольностью 27.8 % [249, с. 242]. В этом пласте обнаружены аномальные содержания, г/т: Nd – 150.3, Sm – 41.7, Eu – 8.6 (наивысшее содержание Eu в золе составляет 31 г/т).

Приморье, Чернокаменское эоценовое бурогольное месторождение (два безымянных пласта, один из которых был опробован в трех сечениях) мощностью 0.8, 0.5, 0.6 и 0.5 м, с зольностью 37.0, 35.0, 45.0 и 13.4. % [249, с. 242]. В этих пластах обнаружены аномальные содержания, г/т: Nd – 42, 38 и 35.8 (наивысшее содержание Nd в золе составляет 690 г/т и характеризует безымянный пласт малозольного угля мощностью 0.5 м); Sm – ≥ 10 (два пласта – 0.8 и 0.5 м), Eu – 1.3, 2.0, 1.7, 1.3 г/т.

Приморье, Раковское меловое бурогольное месторождение, пласт III мощностью 3.5 м, с зольностью 23.1 % [249, с. 242]. В этом пласте обнаружены аномальные содержания, г/т: Nd – 81.4, Sm – 19.2, Eu – 2.2.

Таблица 37

Средние и аномальные содержания Sm и Eu в углях трех месторождений Минусинского бассейна

(составлено по данным С.И. Арбузова и др., 2003 г. [9])

| Месторождение (число анализов) | Среднее содержание, г/т | Наибольшая аномалия, г/т угля (г/т золы) |
|--------------------------------|-------------------------|--|
| Бейское (57) | Sm – 1.7, Eu – 0.69 | Sm – 8.8 (52), пласт 19/а; Eu – 2.4 (4.8), пласт 19; Eu – 47 г/т золы, пласт Великан, проба с зольностью 1.9 % |
| Изыхское (103) | Sm – 2.7, Eu – 0.88 | ? |
| Черногорское (173) | Sm – 2.1, Eu – 0.62 | ? |

Таблица 38

Аномальные содержания легких лантаноидов в золах контактовых проб пласта Fire Clay*(составлено по данным Дж. Хауэра и др., 1999 г. [552])*

| Элемент | Содержание в контактовых секциях, г/т золы | |
|---------|--|----------------|
| | над тонштейном | под тонштейном |
| Pr | 96 | 89–190 |
| Nd | 350 | 340–660 |
| Sm | 71 | 72–150 |
| Eu | ? | 12–13 |

Приморье, Павловское миоценовое бурогольное месторождение, пласт I мощностью 1.6 и зольностью 16.9 % [249, с. 242]. В этом пласте обнаружены аномальные содержания, г/т: Nd – 100.1, Sm – 31.3 (наивысшее содержание Sm в золе составляет 190 г/т), Eu – 1.6.

В золе лигнитизированной древесины, захороненной в плиоценовых галечниках вскрыши этого месторождения, в среднем по анализам 12 образцов определено 403 г/т Nd; максимальное содержание достигает 1038 г/т. В числе минеральных и микроминеральных фаз отмечены и Nd-содержащие: бастнезит $\text{TR}_{\text{Ce}}(\text{CO}_3)$ (F, Cl) и фосфаты [254].

В этих же образцах определено в среднем 103 г/т Sm; максимальное содержание достигает 270 г/т. В числе минеральных и микроминеральных фаз отмечены и Sm-содержащие: бастнезит, фосфаты, а также ближе не определенный оксихлорид (?) – (Sm, O, Cl) [254].

Среднее содержание европия в золах этих проб составило 23 г/т, максимальное достигает 70 г/т. В числе минеральных и микроминеральных фаз отмечены и Eu-содержащие: бастнезит и фосфаты [254].

США, штат Кентукки, карбоновые пласты Fire Clay и Dean

Как и для Y, Ce и La, в золе секционных проб по пласту Fire Clay обнаружены аномальные содержания легких лантаноидов в контактных секциях: под тонштейном и над ним [552] (табл. 38).

Стратиграфическим аналогом пласта Fire Clay является пласт Dean. Здесь также установлена серия аномалий легких лантаноидов, из которых самые резкие зафиксированы (табл. 39) в третьей сверху пачке (23 см) с самой низкой зольностью (2.41 %) и максимальным содержанием в золе серы, фосфора и глинозема.

Канада, нижнемеловые лигниты Mattagami (Сев. Онтарио) [621]

В золе этих лигнитов отмечена аномалия Eu – 50 г/т. Эта цифра представляется сомнительной (сильно завышенной?)

Таблица 39

Фоновые и аномальные содержания легких редких лантаноидов в пласте Dean, ЮВ Кентукки*(составлено по данным Дж. Хауэра и др., 1999 г. [552])*

| Элемент | Фоновое содержание, г/т золы | Наибольшее аномальное содержание, г/т золы |
|---------|------------------------------|--|
| Pr | 38 | 121 |
| Nd | 146 | 449 |
| Sm | 31 | 90 |
| Eu | 3.3 | 7.6 |

2.7.6. УГОЛЬНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ

В золе лигнитизированной древесины, захороненной в плиоценовых галечниках вскрыши Павловского бурогоугольного месторождения в Приморье, в среднем по анализам 12 образцов определено 23 г/т Eu, максимальное содержание достигает 70 г/т. В числе минеральных и микроминеральных фаз отмечены и Eu-содержащие: бастнезит TRCe (CO₃) (F, Cl) и фосфаты [254].

В витреновой линзе из эоценовых конгломератов на Волчепольском бурогоугольном месторождении в Болгарии зафиксирована мощная аномалия Sm 865 г/т золы [786]. Ниже, по табличным данным, приведенным Гр. Ескенази [456], нами сравниваются сопоставимые по зольности включения и витрен из бурогоугольных пластов (табл. 40). Как видно из этих данных, железистые золы включений обогащены самарием и европием по сравнению с золами пластовых витренов. Для низкожелезистых зол такого обогащения либо нет, либо наблюдается обратная картина. Что касается *угольного вещества* (а не золы), то обогащение включений с железистой золой очень ясно проявлено у самария и не проявлено у европия.

Таблица 40

Сравнение содержаний Sm и Eu в волчепольских олигоценовых угольных включениях и в витрене из пластов

(составлено по данным Гр. Ескенази, 1991 г. [456])

| Показатель | Включения с высоким содержанием Fe в золе (Fe = 43.7 %)* | Включения с низким содержанием Fe в золе (Fe = 6.1 %)** | Витрен из углей (Fe = 6.9 %) | 1:3 | 2:3 |
|--------------------|--|---|------------------------------|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | | |
| A ^d , % | 9.7 (7.8–10.4) | 4.8 (3.8–6.0) | 5.4 | | |
| Sm в золе, г/т | 428 | 141 | 124 | 3.0 | 1.1 |
| Sm в угле, г/т*** | 41 | 6.8 | 6.7 | 6 | ~ 1 |
| Eu в золе, г/т | 6.2 | 2.3 | 11 | 2.7 | 0.2 |
| Eu в угле, г/т*** | 0.6 | 0.1 | 0.6 | 1 | 0.2 |

* Среднее по трем пробам.

** Среднее по трем пробам из центральной части зональных включений.

*** Пересчет с золы.

2.7.7. ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ

Умеренная углефилльность легких лантаноидов означает, что в углях наряду с минеральной формой РЗЭ_{мин} может присутствовать также и органическая РЗЭ_{орг} и микроминеральные формы, однако соотношение их может быть самым различным. Вследствие большого геохимического сходства лантаноидов и скудости достоверных данных, формы их нахождения в углях могут быть охарактеризованы только коллективно – для всех 5–10 элементов, определяющихся анализом, хотя некоторая разница форм вполне вероятна. Например, празеодим и неодим, как ближайшие геохимические аналоги церия и лантана, в углях чаще всего связаны с кластогенной золой и присутствуют в силикатной или фосфатной минеральной формах. Формы Pr_{орг} и Nd_{орг} также возможны, но доли их, как правило, незначительны. Так, в

суббитуминозном испанском угле, содержащем 3.4 г/т Рг судя по расчетным данным, 87 % Рг входит в состав алюмосиликатов [714, р. 336]. Относительно неодима считают, что в пермских каменных углях Нового Южного Уэльса (бассейн Gunpedah, Австралия), часть Nd – терригенная, а часть – пирокластическая [802].

Россия: Восточный Донбасс, антрациты пласта i₃

Европий следующим образом распределен между ОВ и гидрослюда-каолинитовым глинистым веществом, г/т: $Eu_{орг} 0.01 \Rightarrow Eu_{глин} 2.4$. Таким образом, вклад сорбционного европия здесь ничтожен. Соответствующие данные для самария аналогичны: $Sm_{орг} 0.06 \Rightarrow Sm_{глин} 9.3$ [107, с. 134].

Россия: каменный уголь Минусинского бассейна

Томские геохимики получили интересные данные о распределении самария в каменном угле пласта Двухаршинный.

| Фракция 1.2–1.4 г/см ³ , выход ~ 66 % | Фракция 1.8 –> 2.0 г/см ³ , выход ~ 32 % |
|--|---|
| ~ 46 % валового содержания. В золе самой легкой фракции 1.2–1.3 г/см ³ содержится 24.3 г/т Sm | ~ 16 % валового содержания. Содержание Sm не превышает 8.9 г/т зола |

Эти данные позволяют примерно оценить вклады виртуальных фракций самария: $Sm_{сорб}:Sm_{клас} \sim 3:1$.

Болгария: разные угли

В углях Балканского бассейна Eu слабо накапливается в легкой и более резко – в тяжелой фракциях [454], что говорит о присутствии форм $Eu_{орг}$ и $Eu_{мин}$ и о преобладании последней. В сеноманском каменном угле месторождения Балканбас в тяжелой фракции накапливается Sm, что указывает на доминирование терригенного минерального самария [454]. В лигнитах Софийского бассейна и суббитуминозных углях Перника Sm коррелируется с Ce и Th [609]. Это может указывать на общий носитель этих элементов, например на монацит (?).

ЮАР: пермские каменные угли

В семи профилях по пласту № 2 месторождения Witbank среднее содержание лантаноидов составило: Sm – 2.0–5.3, Eu – 0.26–0.77 г/т. Тесная корреляция Sm и Eu с зольностью и относительное накопление в сланцевом партинге рассматриваются как свидетельство доминирования формы $RЗЭ_{мин}$ (терригенные акцессорные минералы) [533, р. 292].

Австралия и США: карбоновые и пермские каменные угли

В трех образцах энергетических углей комплексным методом (гравитационной сепарации и последовательного селективного выщелачивания) было полуколичественно оценено фазовое распределение празеодима между ОВ и МВ, а также по минералам МВ (табл. 41). Данные для трех других легких лантаноидов в данных углях похожие (табл. 42).

В этих же образцах было изучено распределение легких лантаноидов по шести плотностным фракциям, г/см³: < 1.3, 1.3–1.4, 1.4–2.0, 2.0–2.4, 2.4–2.8, > 2.8. Кривые распределения легких лантаноидов по фракциям вполне аналогичны тем, которые получаются для других

Таблица 41

Полуколичественная оценка распределения празеодима в трех энергетических углях

(составлено по данным Х. Квероля и др., 2001 г. [715])

| Угольный пласт | Pr, г/т угля | Pr, % от валового содержания в угле | | Pr, % от содержания в минеральном веществе угля | | |
|--|--------------|-------------------------------------|----|---|-----------|---------|
| | | ОВ | МВ | Сульфиды | Карбонаты | Прочие* |
| Gascoigne Wood, Австралия; $A^d = 15.9$, $S = 1.21$ % | 2.3 | 16 | 84 | — | — | 75–100 |
| Herrin No. 6, Иллинойс, США; $A^d = 10.2$, $S = 3.27$ % | 1.1 | 26 | 74 | 0–25 | — | 50–75 |
| Wyee, Австралия; $A^d = 23.1$, $S = 0.36$ % | 3.0 | 20 | 80 | — | 0–25 | 50–75 |

* В основном алюмосиликаты.

РЗЭ, например для La (см. рис. 18): везде по мере роста зольности фракций наблюдается картина, типовая для углефильных элементов – рост содержаний РЗЭ в угле и убывание – в золе. В пласте Gascoigne Wood этого максимума иногда не видно. Осложнение монотонных зависимостей в тяжелых фракциях может объясняться присутствием карбонатной формы РЗЭ.

США и Австралия: 12 витринитовых концентратов [640]

Здесь содержание Eu изменяется в диапазоне от 0.07 (пласт Cobb, Алабама) до 0.82 г/т (пласт А, Массачусетс). Последнее значение в пересчете на золу ($A^d = 5.2$ %) составит 16 г/т. Вычисление отношения содержаний Eu «в концентрате/в угле» показывает, что в витринитах преобладает форма $Eu_{мин}$. В концентратах Eu обычно позитивно коррелируется с Sr, Sc, Ta, V и TR (Sm, Tb, Yb, Lu) [640], т. е. в основном с элементами-гидролизатами. Нормировка содержаний Eu в витринитах по среднему сланцу выявляет либо близость содержаний, либо позитивную аномалию. Это

Таблица 42

Полуколичественная оценка распределения Nd, Sm и Eu в трех энергетических углях

(составлено по данным Х. Квероля и др., 2001 г. [715])

| Угольный пласт | Nd | | Sm | | Eu | |
|--|----|----|----|----|----|----|
| | ОВ | МВ | ОВ | МВ | ОВ | МВ |
| Gascoigne Wood, Австралия; $A^d = 15.9$, $S = 1.21$ % | 21 | 79 | 18 | 82 | 17 | 83 |
| Herrin No. 6, Иллинойс, США; $A^d = 10.2$, $S = 3.27$ % | 36 | 64 | 49 | 51 | 37 | 63 |
| Wyee, Австралия; $A^d = 23.1$, $S = 0.36$ % | 21 | 79 | 28 | 72 | 18 | 82 |

служит косвенным свидетельством в пользу доминирования формы $\text{Eu}_{\text{мин}}$.

Для этих концентратов получены также данные для самария. Содержание Sm изменяется в диапазоне от 0.24 (пласт № 9, Кентукки) до 1.96 г/т (пласт А, Массачусетс). Последнее значение в пересчете на золу ($A^d = 5.2\%$) составит 38 г/т. Вычисление отношения содержаний Sm «в концентрате/в угле» показывает, что в витринитах преобладает форма $\text{Sm}_{\text{мин}}$. В концентратах Sm обычно позитивно коррелируется с Hg (?), Sc , Ta и TR (Eu , Tb , Yb) [640], т. е. в основном с элементами-гидролизатами.

США: сернистый уголь Иллинойского бассейна (Западный Кентукки)

Конверсия этого угля в пилотной установке позволила оценить соотношение форм европия: при содержании Eu в угле 0.292 г/т и в очищенном малозольном продукте (SRF) – 0.013 г/т, получили соотношение $\text{Eu}_{\text{орг}}:\text{Eu}_{\text{мин}} = 29:71$ [467].

США: четыре каменноугольных пласта

Оценки величины «organic affinity» Eu (доли формы $\text{Eu}_{\text{орг}}$ в валовом содержании его в углях), полученные с помощью кривой обогатимости, составляют 67 % (пласты Herrin No. 6, Иллинойс, Pittsburgh № 8, Западная Вирджиния), 78 % (пласт Blue Creek, Алабама) и 89 % (пласт Rosebud, Монтана) [466, р. 37–40], без какой-либо связи с их зольностью.

США: 10 стандартных образцов углей Аргонской национальной лаборатории

Процедура последовательного выщелачивания показала, что до 79 % Eu (в бурых углях) переходило в HCl -вытяжку, и до 16 % – в HNO_3 -вытяжку. Эти результаты интерпретируются как указания на преимущественно фосфатную (микроминеральную) форму европия [479]. Соответствующие данные для самария и тербия таковы: до 81 % Sm (в бурых углях) переходило в HCl -вытяжку и до 17 % – в HNO_3 -вытяжку. Интерпретация та же, что и для европия.

Китай: пириты из среднекарбонových углей

На содержание P3Э были проанализированы три образца пиритов из среднекарбонových угольных пластов Северного Китая: один нодулярный из темных алевролитов и два слоистых из самих углей (табл. 43). Хотя форма нахождения лантаноидов в сульфидах представляется непонятной, установленную разницу содержаний относят за счет различного содержания P3Э в среде формирования пирита в период диагенеза [634, р. 305–306].

При этом была вычислена величина $\delta\text{Eu} = \text{Eu}_N/\text{Sm}_N \cdot \text{Gd}_N$, где символ N означает нормировку по хондриту. Соответствующие значения δEu оказались равными 0.71 и 0.73–0.62. Полагают, что это указывает на восстановительную обстановку формирования пиритов [634, р. 305–306], что, однако, и без того вполне очевидно.

Таблица 43

Содержания редких легких лантаноидов в пиритах, г/т
(составлено по данным Лиу и др., 2000 г. [634, р. 305–306])

| Элемент | Нодулярный пирит | Слоистые пириты |
|---------|------------------|-----------------|
| Pr | ~ 5.1 | 0.4–1.0 |
| Nd | ~ 24 | 1.9–3.4 |
| Sm | ~ 6.6 | 0.7–0.8 |
| Eu | ~ 1.2 | 0.1 |

Изменение форм нахождения

Содержания и форма нахождения легких лантаноидов в угле могут изменяться в термальном эпигенезе и при окислении углей в зоне гипергенеза.

Катагенез (угольный метаморфизм)

Известно, что типовые органофильные элементы-примеси, прежде всего германий, покидают уголь в процессе угольного метаморфизма, тогда как неуглефильные элементы (например такие, как титан) теоретически должны оставаться инертными, т. е. их содержания в углях разных марок (при сопоставимой зольности и прочих равных условиях) не должны существенно отличаться. Можно предположить, что легкие лантаноиды, как элементы-примеси умеренной углефильности, должны слабо реагировать на угольный метаморфизм. К сожалению, проверить это предположение очень трудно ввиду отсутствия подходящих данных – таких, где фактор метаморфизма был бы выделен в «чистом виде», освобожденный от подавляющего влияния фактора зольности. Некоторые цифры получены томскими геохимиками только для метаморфического ряда углей Кузбасса в отношении самария и европия (табл. 44). Как видно, в метаморфическом ряду углей Кузбасса содержания Sm и Eu изменяются незакономерно, потому что влияние метаморфизма (если оно вообще имеется) подавляется влиянием зольности и состава терригенной золы. Последний заметно изменяется по площади бассейна, обогащаясь РЗЭ в направлении с севера на юг, по мере приближения к складчатому обрамлению Кузбасса. Пересчет содержаний Sm и Eu на ОВ, сделанный для углей Томь-Усинского геолого-промышленного района [6, с. 138], дал следующий ряд, г/т РЗЭ_{орг} (в скобках марка углей):

Самарий: 2.1 (К) \Rightarrow 2.9 (ОС) \Rightarrow 2.4 (Т) \Rightarrow 0.7 (А).

Хотя тенденция выноса самария по мере метаморфизма заметна, картина осложняется минимумом в коксовых углях.

Европий: 0.54 (К) \Rightarrow 0.54 (ОС) \Rightarrow 0.39 (Т) \Rightarrow 0.47 (А).

Картина неясная, хотя тенденция выноса европия по мере метаморфизма как будто имеется.

Контактный метаморфизм

Как уже отмечалось выше, на контакте пласта мелового каменного угля с дайкой щелочного базальта (месторождение Телква в Британской Колумбии, Канада), в угле резко возрастают зольность и содержание Са. Мно-

Таблица 44

Средние содержания Sm и Eu в углях Кузбасса разной степени метаморфизма (составлено по данным С.И. Арбузова и др., 1985 г. [6, с. 137])

| Показатель | Марки углей | | | | | | | | |
|--------------|-------------|-----------|------|------|-----------|------|------|------|------|
| | Д | ГЖ | Ж | К | ОК | ОС | СС | Т | А |
| Зольность, % | 17.3 | Нет свед. | 12.1 | 9.5 | Нет свед. | 15.8 | 8.2 | 12.8 | 7.8 |
| Число проб | 2 | 43 | 44 | 107 | 5 | 76 | 26 | 74 | 3 |
| Sm, г/т | 2.5 | 3.6 | 2.3 | 3.6 | 2.7 | 3.5 | 2.8 | 4.5 | 1.3 |
| Eu, г/т | 0.65 | 0.34 | 0.39 | 0.60 | 0.38 | 0.75 | 0.63 | 0.70 | 0.55 |

гие параметры проходят через экстремум в сильно измененном угле в 5 см от контакта. Что касается легких лантаноидов, то их содержание в коксе увеличивается по сравнению с неизменным углем (табл. 45).

Полагают, что РЗЭ привносились в горячий контакт из вмещающей породы [519].

Гипергенез

По мере окисления угля в пласте 19а на Бейском месторождении Минусинского бассейна, содержание в нем самария⁴⁵ сначала слабо нарастает от ~ 1 в свежих углях до ~ 1.7 г/т в слабо окисленных углях, а затем резко подскакивает до ~ 5 г/т в рыхлых сильно окисленных углях [9, с. 121].

2.7.8. ФАКТОРЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Вследствие частого доминирования кластогенной фракции РЗЭ, наиболее сильным фактором распределения легких лантаноидов оказывается зольность углей. Влияние других факторов удается заметить редко, так как они обычно маскируются влиянием зольности.

Зольность

Если в углях преобладает кластогенная фракция РЗЭ_{класт.}, то наблюдается линейная корреляция «РЗЭ в угле – зольность». Если же имеется ощутимый вклад сорбционной фракции РЗЭ_{сорб.}, то линейность связи ослабляется. Как правило, вторые угли богаче легкими лантаноидами, чем первые. Мы располагаем небольшим количеством данных для углей России, Таджикистана, Бельгии, Болгарии, Турции и США.

Россия: каменные угли Кузбасса

Для них по результатам анализов нескольких десятков проб получены следующие уравнения регрессии РЗЭ на зольность (А) [6, с. 139–140]:

Sm в угле, г/т = $0.12A + 0.71$; **Sm** в золе, г/т = $-0.12A + 16.37$;

Eu в угле, г/т = $0.03A + 0.11$; **Eu** в золе, г/т = $-0.02A + 3.13$.

Таким образом, для угля связь позитивная, а для золы – негативная, что характерно для углефильных элементов и означает заметное присутствие виртуальной фракции РЗЭ_{био+сорб.}. Это подтверждается и сложной картиной распределения РЗЭ по фракциям разной плотности в углях марок Т, Ж и ОС, где и в угле и в золе содержания РЗЭ изменяются волнообразно (при общем убывании в золе по мере роста плотности фракций) [6, с. 143], что указывает на меняющиеся вклады виртуальных фракций РЗЭ_{био+сорб} и РЗЭ_{тер.}

Россия: каменные угли Минусинского бассейна

По выборке 333 анализов углей Минусинского бассейна, самарий позитивно коррелируется с зольностью, с уравнением регрессии [9]: **Sm** (г/т) = $0.59A^d (\%) + 1.25$.

Таблица 45

Изменение содержания Nd и Sm (г/т) при контактовом метаморфизме
(составлено по данным Ф. Гударзи и А. Камерона, 1990 г. [519])

| Элемент | Неизменный уголь, 65–210 см от контакта | Кокс, на контакте |
|---------|---|-------------------|
| Nd | 3.1 | 12.1 |
| Sm | 0.5 | 2.6 |

⁴⁵ Все цифры приблизительные, так как сняты нами с графика в [9, с. 224].

Таджикистан: юрские антрациты

В юрских антрацитах Назар-Айлоковского месторождения содержания Sm в золе малозольных ($A^d = 3.2\%$) и высокозольных ($A^d = 17.9\%$) углей сопоставимы и составляют 20 и 26 г/т, что указывает на существенный вклад виртуальной фракции $Sm_{сорб}$ [46]. В этих же углях установлена заметная концентрация Eu , содержания которого в золе малозольных ($A^d = 3.2\%$) и высокозольных ($A^d = 17.9\%$) углей составляют 8.4 и 6.4 г/т, что указывает на существенный вклад виртуальной фракции $Eu_{сорб}$ [46].

Болгария: плиоценовые бурые угли

В угле мощного (15 м) пласта Балшенский (Софийский бассейн), содержания Eu отчетливо зависят от зольности и положения в колонке [135]. По мере роста зольности содержание Sm и Eu в угле растет, а в золе проходит через максимум в верхней пачке, где содержание Eu и Sm повышено непропорционально зольности. Это обстоятельство указывает на присутствие здесь и аутигенной фракции $Sm_{сорб}$ и $Eu_{сорб}$. В бурых углях нижнеплиоценового месторождения Елхово по данным анализов 33 керновых проб из трех пластов средние содержания Sm несколько повышены против кларка бурых углей. В ряду «уголь ($A^d = 23.3\%$) \Rightarrow углистые породы ($A^d = 52.1\%$) \Rightarrow безугольные породы ($A^d = 86.0\%$)» содержания Sm в угле нарастают, а в золе – убывают, г/т [86]:

в угле $4.7 \Rightarrow 6.9 \Rightarrow 9.4$; в золе $24 \Rightarrow 13 \Rightarrow 11$.

Такое распределение указывает на существенный вклад сорбционной фракции $Sm_{сорб}$.

Бельгия: карбоновые товарные каменные угли и антрациты

В этих углях, сгруппированных нами по их назначению в ряд нарастающей зольности содержание Eu [365, p. 148] по мере роста зольности в углях с некоторого момента резко нарастает, а в золе убывает. Это показывает, что здесь доминирует генетический класс $Eu_{тер}$, но весьма заметен и класс $Eu_{сорб}$, при примерном соотношении их 2:1. Модальными формами этих классов могут быть для первого – глинистое вещество, а для второго – либо ОВ, либо аутигенные РЗЭ-микроминералы.

Турция: палеогеновые лигниты

При среднем содержании Sm в нижнеэоценовых углях бассейна Соргун 5.5 г/т ($A^d \sim 18\%$), содержания его проходят через минимум в углях средней зольности (г/т): 4.2 ($A^d = 5.2\%$) $\Rightarrow 3.3$ ($A^d \sim 10.5\%$) $\Rightarrow 7.6$ ($A^d \sim 30\%$) [589]. В пересчете на золу содержание самария в малозольных углях составит ~ 81 г/т. Очевидно, такая картина связана с меняющимися вкладами виртуальных фракций $Sm_{сорб}$ и $Sm_{клас}$.

Канада: юрские суббитуминозные угли Юкона

В углях месторождения Division Mountain в ряду нарастания средней зольности ($A^d, \%$) «уголь (19.1 %) \Rightarrow углистые породы (46.4 %) \Rightarrow партинги (84.8 %)», содержания самария (г/т) также нарастают [356, p. 30]: 2 (0.7–3) $\rightarrow 4$ (3–5) $\rightarrow 4$ (2–8).

Положение угля в колонке пласта

Характерное для типовых углефильных элементов специфическое обогащение контактовых зон угольных пластов, не типично для легких лантаноидов, так как оно обычно маскируется неспецифическим распределением зольности. Мы располагаем лишь весьма ограниченными данными по углям США и Канады.

В верхнемеловом угольном пласте С (формация Mancos Shale, штат Юта) обнаружено заметное накопление РЗЭ в приконтактных пачках, прилегающих к почве и кровле пласта ($A^d = 9.8 \%$, $n = 17$) и к прослоям тонштейнов ($A^d = 9.4 \%$, $n = 16$). Так, если в центральных пачках пласта среднее содержание Sm составляет 9 г/т золы, то здесь 16 и 17 г/т соответственно [412]. Поскольку содержание Sm в тонштейновых партингах составляет только 2.9 г/т, то здесь следует допускать вклад $Sm_{орг}$. Очевидно, что Sm выщелачивался из партингов и связывался прилегающим торфяным (или уже буроугольным?) ОВ. Соответствующие цифры для Eu составляют: 1.95 (припочвенная пачка) и 0.36–0.71 г/т (геохимический фон).

Петрографический состав?

В колонке пласта суббитуминозных углей общей мощностью 1.6 м (разрез Vesta Mine на месторождении Buttle River, в центральной Альберте, Канада), отмечена странная, трудно объяснимая, аномалия **самария**. Здесь в верхней части пласта находится прослой, обогащенный инертинитом (около 40 % против фонового для пласта 13–18 %). На фоне содержания самария в подстилающих малозольных углях пласта в диапазоне 0.40–0.74 г/т здесь зафиксирована слабая аномалия – 1.1 г/т [490, р. 499]. Поскольку эту аномалию нельзя увязать ни с зольностью, ни с сернистостью прослоя (здесь эти показатели мало отличаются от угля в остальной части пласта), приходится приписать ее именно специфике петрографического состава угля.

2.7.9. ВОПРОСЫ ГЕНЕЗИСА

Очевидно, что факторы накопления редких легких лантаноидов в углях те же, что и для описанных выше более распространенных лантана, церия, а также иттрия. Это, прежде всего, фактор петрофонда, т. е. содержание редких лантаноидов в терригенном материале, питавшем углеобразующие торфяники. На второе место по значимости можно поставить субсинхронный вулканизм, питавший торфяники либо пирокластикой, либо металлоносными водами. Таким образом, речь идет главным образом о сингенетических процессах на торфяной стадии углеобразования. Эпигенетическое гидротермальное накопление легких редких лантаноидов в бурых углях также возможно, но, очевидно, представляет собой более редкий случай.

Влияние петрофонда

Условия обогащения углей *празеодимом* – общие для всех легких РЗЭ, т. е. чаще всего связаны с редкоземельным петрофондом. Так, при нормальных содержаниях Рг в золе нижнемеловых лигнитов формации Mattagami (Северное Онтарио, Канада) в интервале 1–10 г/т, аномальное составляет 70 г/т [621]. Как и для La, Ce (см. выше), обогащение золы Al_2O_3 и P_2O_5 позволяет нам связывать накопление Рг с материалом, поступавшим в торфяник при размыве коры выветривания.

При нормальных содержаниях *неодима* в тех же зонах в интервале 10–10 г/т, аномальное составляет 600 г/т [621]. Объяснение то же, что и для праеодима.

Геохимическое картирование буроугольного пласта Балшенский (Софийский плиоценовый бассейн, Болгария), вскрытом семью скважинами на

площади 2.2×0.7 км, выявило изометричный максимум содержаний *самария* в восточной части площади. Предполагают, что это обусловлено суммированием двух источников Sm – терригенного (от прилегающего с юга плутона Витоша и расположенных на СЗ нижнетриасовых толщ) и гидrogenного (грунтовых вод из юрских карбонатов) [135].

Особого внимания заслуживает траектория генезиса *европия* в углях. Накопление Eu отмечается в тех же углях, которые обогащены неодимом и самарием, и связано либо с петрогенным, либо с вулканогенным источником. Однако специфической особенностью европия является его способность восстанавливаться от Eu^{3+} до Eu^{2+} , что при определенных условиях может вести как к выносу европия, так и к его накоплению.

Так, в болгарских углях обнаружена негативная европиевая аномалия и притом тем более резкая, чем выше зольность углей. Это кажется странным, так как из общих соображений можно было допустить, что в кислой восстановительной среде торфяного болота величина Eu-аномалии должна быть *меньшей* вследствие возможного восстановления части терригенного Eu^{3+} до Eu^{2+} и связывания этого Eu^{2+} , например, в составе гумата кальция. Вероятно, такой эффект можно заметить только в самых малозольных углях, поскольку в углях с большей зольностью доминирует «терригенная» Eu-аномалия. Однако, по мнению Гр. Ескенази, резкая негативная Eu-аномалия в углях может рассматриваться как вполне специфический феномен. Она полагает, что процесс восстановления терригенного европия в торфяном болоте ($\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$) приведет не к формированию формы $\text{Eu}_{\text{орг}}$, а напротив – к *выносу* Eu^{2+} из торфяников, что должно усугубить терригенную негативную Eu-аномалию [443, 445, 454].

Для рассмотренного выше пласта Балшенский выявлено довольно равномерное распределение Eu в восточной части площади и сильное убывание концентраций к западу. Такое распределение пытаются объяснить в терминах pH среды палеоторфяника [135]. Заметим, что такое распределение может быть связано с распределением карбонатов – возможного минерального носителя Eu^{2+} . Дело в том, что на кривой распределения РЗЭ, нормированной по кларку «сланцев», отмечается положительная аномалия Eu [135, с. 139], что и позволяет допускать существование здесь формы $\text{Eu}_{\text{карб}}$, так как Eu^{2+} , как известно, может изоморфно замещать Ca^{2+} в карбонатах.

Нормированное по хондриту распределение РЗЭ в двух американских углях (пласт Вайнесбург, Западная Вирджиния и Верхний Фрипорт, Индиана) показало, в сравнении со «средним северо-американским сланцем»: а) некоторое накопление La, б) некоторое обеднение Eu. Первое не объясняется (скорее всего, это результат связывания части La в форме $\text{La}_{\text{орг}}$), а о втором Р. Финкельман пишет, что «*обеднение Eu может быть обязано его восстановлению до Eu^{2+} и отделению от остальных РЗЭ*» [471, р. 197]. Таким образом, здесь также поддерживается идея выноса европия.

Однако для углей Кузбасса «европиевый минимум выражен слабо или не выражен совсем. Этот факт не уникален, но может рассматриваться в качестве геохимической особенности углей Кузнецкого бассейна... Отсутствие европиевого минимума отмечено для углей Партизанского месторождения Дальнего Востока [248] и для некоторых углей Канады (Goodarzi F., Cameron A.R., 1987 г.)... Европиевая аномалия ... для отдельных пластов может быть весьма значительна как со знаком плюс, так и со знаком минус...» [6, с. 144].

Итак, картина Eu-аномалии в углях неоднозначна: в одних углях она отрицательная и даже более резкая, чем в осадочных породах, тогда как в других она редуцирована или даже вырождена в положительную. Нам представляется, что эта картина может быть истолкована в терминах рН торфонакопления, основным регулятором которого, как известно, является ион Ca^{2+} [105]. При низких рН и низком содержании Са в сорбционной золе торфа (верховые торфяники!), восстановленный Eu^{2+} будет выноситься, что и приведет к усилению негативной Eu-аномалии. Напротив, при повышенных рН и обилии Са в сорбционной золе (низинные торфяники!) восстановленный Eu^{2+} , изоморфный с Ca^{2+} , будет фиксироваться в сорбционной золе. В этом случае следует ожидать ослабления негативной Eu-аномалии или даже вырождения ее в позитивную. Очевидно, что золы таких углей должны быть в наибольшей степени обогащены европием по сравнению с вмещающими породами.

Кроме того, Eu^{2+} должен накапливаться и в фосфатах, что также может привести к позитивной аномалии, поэтому во многих случаях наличие позитивной Eu-аномалии может означать присутствие в углях фосфатного вещества.

Синхронный вулканизм?

В золе неогеновых сернистых и зольных лигнитов бассейна Иоаннина в СЗ Греции содержание Sm и Nd явно повышено [490, р. 125]. По выборке 26 проб содержания составляют:

Sm: 2.8–10 г/т золы, в семи пробах зафиксированы небольшие аномалии от 12 до 17 г/т золы; Nd: 11–47 г/т золы, в семи пробах зафиксированы небольшие аномалии от 55 до 68 г/т золы.

Ничем особенным эти пробы не выделяются: их зольность и сернистость существенно не отличаются от проб геохимического фона. Однако можно предположить (по другим данным), что в лигнитах имеется примесь кислой пирокластики.

2.7.10. ПОВЕДЕНИЕ ЛЕГКИХ ЛАНТАНОИДОВ ПРИ СЖИГАНИИ УГЛЕЙ

На основании невысокой в целом углефилльности легких лантаноидов, можно предположить, что при сжигании углей на ТЭС не должно происходить заметного фракционирования РЗЭ между золошлаками и зольными уносами, а доля атмосферной эмиссии должна быть небольшой, и главным образом – твердофазной. Однако вполне вероятна некоторая дифференциация лантаноидов в процессах сжигания. Легкие элементы – неодим и самарий, наиболее близкие по свойствам к церию и лантану, будучи наименее углефилными, должны быть и наиболее инертными. Мы располагаем данными о содержаниях редких РЗЭ в зольных отходах ТЭС, сжигающих угли России [104, с. 152; 302, с. 200], Болгарии [792], Турции [586, 793], Голландии [657], Германии [381], Испании [636, 714, р. 338; 790], США [339, 409, 644, 718, р. 688; 752] и Бразилии [703, р. 5].

Например, в технологической цепочке энергоблока № 3, где сжигают малозольные и низкосернистые угли центральных Аппалачей ($A^d = 9.1\%$, $S = 0.72\%$), РЗЭ распределены [339, р. 24, 34] следующим образом, г/т:

празеодим: 28 (зола исходного угля) \rightarrow 23 (золошлаки – bottom ash) \rightarrow 25 (грубая фракция уносов) \rightarrow 25 (тонкая фракция уносов);

неодим: 97 \rightarrow 80 \rightarrow 88 \rightarrow 88;

самарий: 22 \rightarrow 18 \rightarrow 20 \rightarrow 20;

Судя по этим данным, лантаноиды практически не дифференцируются в отходах сжигания, а некоторая разница цифр вполне может быть обусловлена погрешностями анализа.

Если усреднить данные о содержаниях РЗЭ в зольных отходах сжигания карбонового угля пласта Dean, ЮВ Кентукки [644], то получим следующую картину, г/т:

празеодим: 59 (зола исходного угля) \Rightarrow 50 (золошлаки) \Rightarrow 59 (экономайзер) \Rightarrow 58 (уносы, уловленные в двухрядной серии из восьми механических сепараторов) \Rightarrow 59 (уносы, уловленные в трехрядной серии из шести электрофильтров);

неодим: 226 \Rightarrow 186 \Rightarrow 223 \Rightarrow 215 \Rightarrow 219;

самарий: 48 \Rightarrow 38 \Rightarrow 46 \Rightarrow 44 \Rightarrow 48;

европий: 4.6 \Rightarrow 3.9 \Rightarrow 4.8 \Rightarrow 4.6 \Rightarrow 5.3.

Очевидно, что и в этой технологической цепочке лантаноиды не фракционируются.

Энергетические каменные угли Австралии и США, импортируемые в Нидерланды, имеют среднюю зольность 11 % и среднее содержание La 7.6 г/т (или 69 г/т в пересчете на золу). По 16 сериям анализов, охвативших все нидерландские ТЭС с пылеугольной схемой сжигания, наблюдается следующее распределение концентраций самария в технологической цепочке [657], г/т:

18 (зола исходного угля) \Rightarrow 16 (золошлак) \Rightarrow 16 (уносы с четырех полей электрофильтров с медианным диаметром частиц от 22 до 3 мкм) \Rightarrow 16 (эмитированный тончайший унос, три фракции с медианным диаметром от 3 до < 0.3 мкм).

Очевидно отсутствие фракционирования самария.

Если из средних цифр содержания самария в золах углей, сжигаемых на 11 болгарских ТЭС [792], выбрать наибольшие, то Sm распределяется в продуктах сжигания следующим образом, г/т:

13.4 (исходная зола) \Rightarrow 15.8 (золошлаки – bottom ash) \Rightarrow 9.6 (уносы).

Вероятно, в золошлаках относительно накапливаются акцессорные микроминералы – концентраты самария?

Имеются также данные о гранулометрическом и фазовом фракционировании редких лантаноидов в отходах некоторых ТЭС [565, 409], а также о выщелачивании их из зольных отходов [636, 703].

Так, при пылеугольном сжигании высокзолыного низкосернистого угля Запада США ($A^d = 23$ %, $S = 0.46$ %) было получено следующее распределение нормированной относительной концентрации РЗЭ_N по размерным фракциям эмитированного уноса, проскочившего электрофильтры (в скобках – медианный диаметр, мкм):

Nd_N: 1.0 (18.5) \rightarrow 1.0 (6.0) \rightarrow 1.0 (3.7) \rightarrow 1.1 (2.4);

Sm_N: 1.1 \rightarrow 1.1 \rightarrow 1.1 \rightarrow 1.2

Величина РЗЭ_N вычисляется по формуле:

$РЗЭ_N = (РЗЭ/Ce)$ во фракции уноса / $(РЗЭ/Ce)$ в исходном угле.

Нормирование элиминирует влияние такого переменного фактора, как недожог угольного ОВ в уносе, в качестве элемента-свидетеля выбран Ce, который, как полагают, совсем не фракционируется при сжи-

гании [409]⁴⁶. Таким образом, лантаноиды равномерно распределяются по фракциям тонкого уноса, относительное обогащение самой тонкой фракции (2.4 мкм) не превышает 20 %.

Несмотря на то, что фракционирования лантаноидов при сжигании как будто не происходит, Л.Я. Кизильштейном [104, с. 172] получены косвенные данные о твердофазной атмосферной эмиссии лантаноидов. Так, по мере приближения с подветренной стороны к трубам Новочеркасской ГРЭС, сжигающей антрациты Восточного Донбасса со средним содержанием Sm 2.6 г/т, в почвах за счет атмосферных выпадений содержание Sm возрастает в 4.5 раза по сравнению с фоновым, г/т: 4.4 (в 20 км) → 19.9 (в 5 км).

При выщелачивании уносов от сжигания бразильского бурого угля Candiota в проточном режиме (пропускание 1 л воды через колонку с 2 г уноса со скоростью 50 мл/час) в раствор переходила ничтожно малая доля лантаноидов [703, p.12], % от исходного количества: Nd – 0.6, Sm – 0.9.

2.7.11. ВЫВОДЫ

1. Кларки легких лантаноидов в углях составляют, г/т: Pr 3.4–3.5, Nd 11–12, Sm 1.9–2.1, Eu 0.43–0.50. В среднем они менее углефильны, чем тяжелые.

2. На фоне околоскларковых содержаний лантаноидов выделяются некоторые угли (в особенности неогеновые бурые угли Приморья), где содержания их повышены в 2–3, а иногда и в 10–100 раз против кларка.

3. Все эти факты свидетельствуют о реальном присутствии в углях аутигенной сорбционной фракции легких лантаноидов, как в форме РЗЭ_{орг}, так и в микроминеральной форме.

4. Как и для других РЗЭ, благоприятным фактором накопления легких лантаноидов в углях мог быть парагенезис угленосных и бокситоносных формаций, петрофонд, обогащенный редкоземельными элементами, и субсинхронный кислый вулканизм. По данным В.В. Середина, важное значение могло иметь диа- и эпигенетическое поступление в угленосную топу растворенных лантаноидов в термальных растворах, а также и в холодных минерализованных углекислых водах [245, 249, 738].

5. При сжигании углей на ТЭС заметной дифференциации легких лантаноидов не происходит, никакой экологической опасности они не представляют.

2.8. ТЯЖЕЛЫЕ ЛАНТАНОИДЫ (HREE): Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu

Эти элементы традиционно относят к так называемой иттриевой группе. Кларки их в земной коре находятся на уровне 10^{-4} – 10^{-5} %, что гораздо ниже по сравнению с легкими лантаноидами цериевой группы, но промышленная ценность, наоборот, значительно более высокая. Поэтому даже сравнительно небольшие содержания HREE (обычно в сумме с иттрием) могут расцениваться

⁴⁶ Заметим, что в другой работе трех членов этого же калифорнийского коллектива исследователей элементом-свидетелем служил скандий [686]. Однако тот факт, что при этом были получены существенно иные кривые распределения целого ряда элементов-примесей по фракциям уноса, авторами никак не комментируется, хотя обе работы были опубликованы в одном и том же 1979-м году!

как промышленно значимые. Вследствие значительных аналитических трудностей, данные элементы ранее в углях почти не определялись. Исключение, как уже сказано, составляет иттербий, который всегда определялся в эмиссионном спектральном анализе золы углей на околокларковом уровне. По этой причине (несопоставимое количество аналитических данных) иттербий мы рассмотрим отдельно, а остальные тяжелые лантаноиды – вместе.

По данным Гр. Ескенази [83, 443, 445, 452, 453, 454, 458] в золах мало-зольных углях лантаноиды в значительной мере входят в сорбционную золу, тогда как в более зольных углях доминирует виртуальная фракция $R3Э_{\text{клас.}}$. При этом в составе $R3Э_{\text{сорб}}$ преимущественно накапливаются именно тяжелые лантаноиды, а в терригенной золе – легкие, что согласуется с дифференциальной подвижностью тех и других в водах зоны гипергенеза. Химической формой фракции $R3Э_{\text{орг}}$ считаются комплексы $R3Э$ с органическими лигандами. Поэтому, как уже говорилось (см. с. 123), в целом тяжелые лантаноиды более углефильны, чем легкие.

2.8.1. ОЦЕНКИ УГОЛЬНЫХ КЛАРКОВ

Имеющиеся данные в целом менее достоверны, чем для легких лантаноидов.

Гадолиний

По оценке томских геохимиков (2000 г.) кларк гадолиния лежит в интервале 1–7 г/т и составляет 2.0 г/т [6], а по Д. Свейну, кларковый интервал более узкий – 0.4–4 г/т [768, р. 145]. По современным оценкам, в углях Австралии определено 1.6–6.5, Болгарии 0.02–1.5, Германии 0.72–2.7, США 0.66–7.6 г/т Gd [768, р. 144–145].

Интерполируя данные о содержаниях $R3Э$, полученные прецизионным методом ИНАА, Р. Финкельман считает, что прежние полуколичественные оценки содержаний Gd в углях США были завышены на ~ 17 % [473]. Среднее содержание гадолиния в углях США он оценивает цифрой 1.8 г/т [470]. Согласно оценке В. Боушки и И. Пешека [374], кларк Gd (среднее геометрическое по 540 анализам) для бурых углей мира составляет также 1.8 г/т.

В 2000 г. сибирские геохимики заново оценили кларк Gd, учтя последние данные, полученные методом ИНАА для углей США, Канады, России и некоторых других стран. Они получили по восьми выборкам среднее арифметическое содержание Gd 2.0 г/т угля [6, с. 120].

Тербий

Кларк Tb, как полагает Д. Свейн, лежит в интервале 0.1–1 г/т [768, р. 145]. В углях Австралии определено 0.11–1.4, Англии 0.17–0.97, Болгарии 0.1–2.1, Канады 0.1–0.5, Китая 0.07–2.1, Швейцарии < 0.02–0.71, США 0.04–0.65 г/т Tb [768, р. 144–145]. Среднее геометрическое содержание Tb в 126 китайских углях составляет 0.47 (0.03–2.4) г/т [723]. По другим данным в углях США, Канады и Болгарии содержится в среднем 0.06–1.2 г/т, в золах 1.0–5.5 г/т Tb, что выше кларка для глин (~ 1 г/т). Среднее содержание Tb в углях США оценивают цифрой 0.3 г/т [470].

Диспрозий

По оценке томских геохимиков (2000 г.) кларк диспрозия лежит в интервале 1–3 г/т [6, с. 122], а по Д. Свейну в более широком интервале 0.5–4 г/т

[768, р. 145]. По современным оценкам, в углях Австралии определено 0.9–9.6, Англии 0.5–3.1, Бельгии 1.0–2.6, Германии 0.21–0.66, Канады 0.6–2.7, Швейцарии < 0.07–3.4, США 0.5–3.4 г/т Dy [768, р. 144–145]. По другим данным в углях США, Канады и Болгарии содержится в среднем 0.36–8.7 г/т, в золах 6–19 г/т Dy [470]; последнее выше кларка для глин по меньшей мере в 2–5 раз.

Гольмий

По оценке томских геохимиков (2000 г.) кларк гольмия лежит в интервале 0.2–0.5 г/т и составляет 0.36 г/т [6, с. 122], а по оценке Д. Свейна, кларковый интервал шире: 0.1–2 г/т [768, р. 145].

В углях Австралии определено 0.07–2.5, Канады 0.1–11 г/т Ho [768, р. 144–145]. По другим данным в углях Канады Ho содержится в среднем 0.24 г/т угля и 4 г/т золы; последнее в 2–3 раза выше кларка для глин. Путем интерполяции данных о содержаниях La и Ce, полученных прецизионным методом ИНАА, Р. Финкельман заключил, что полуколичественные оценки содержаний гольмия в углях США были занижены на 20–33 % [473]. Согласно новейшим оценкам В. Боушки и И. Пешака [374], кларк Ho (среднее геометрическое по 569 анализам) для бурых углей мира составляет 0.48 г/т, а для миссиссиппийских лигнитов Северо-Богемского бассейна (34 анализа) – 0.52 г/т.

Эрбий

По оценке томских геохимиков (2000 г.) кларк эрбия лежит в интервале 0.5–2.0 г/т и составляет 0.98 г/т [6], а по мнению Д. Свейна – в более широком интервале: 0.5–3 г/т [768, р. 145]. В углях Австралии определено 2.3–6.9, США – 0.5–2.2 г/т Er [768, р. 144–145]. Для силезских [510] и канадских [620] углей определены содержания Er 0.6–0.9 г/т угля и до 44 г/т золы. Последняя цифра в 17 раз превышает кларк Er в глинах. Согласно новейшей оценке В. Боушки и И. Пешака [374], кларк Er (среднее геометрическое по 534 анализам) для бурых углей мира составляет 0.47 г/т.

Тулий

Данных крайне мало. По оценке томских геохимиков (2000 г.) кларк тулия лежит в интервале 0.1–0.4 г/т и составляет 0.2 г/т [6, с. 122]. В канадских углях определено 0.12 г/т угля и 2 г/т золы [620]. Последняя цифра на порядок превышает кларк Tm в глинах. Согласно оценке В. Боушки и И. Пешака [374, р. 222], кларк Tm (среднее геометрическое по 534 анализам) для бурых углей мира составляет 0.39 г/т.

Иттербий

Как уже отмечалось (см. разд. 2.3), среди тяжелых лантаноидов иттербий занимает особое положение, поскольку он и ранее определялся в массовых эмиссионных спектральных анализах. Ввиду сравнительного обилия данных, материалы по иттербию будут рассмотрены отдельно (см. разд. 2.9).

Лютеций

Кларк Lu, как полагает Д. Свейн, лежит в интервале 0.03–1.0 г/т [768, р. 145]. В углях Австралии определено 0.07–0.50, Болгарии 0.002–2.0, Канады 0.1–0.7, Китая 0.014–1.0, Швейцарии 0.011–0.42, США 0.02–0.8 г/т Lu [768, р. 144–145]. Среднее содержание Lu в углях США оценивают цифрой

0.1 г/т [470]. По другим данным Lu в углях США [500] содержится 0.07–0.86 г/т угля и 0.7–1.8 г/т золы, в углях Болгарии [454] 0.09–0.86 г/т угля и 0.84–4.8 г/т золы. Среднее геометрическое содержание Lu в 127 китайских углях составляет 0.24 (0.01–30.2) г/т [723]. Согласно оценке В. Боушки и И. Пешека [374], кларк Lu (среднее геометрическое по 724 анализам) для бурых углей мира составляет 0.22 г/т. В высокозольном низкосернистом товарном угле Запада США ($A^d = 23\%$, $S = 0.46\%$), сжигаемом на ТЭС, содержится 0.23 ± 0.03 г/т Lu [409].

2.8.2. НОВЫЕ ОЦЕНКИ

В 2005 г. М.П. Кетрис, используя все накопленные к 1.09.2005 г. данные, заново оценила угольные кларки редких лантаноидов (табл. 46).

Таблица 46

Новые оценки кларков тяжелых лантаноидов в углях, г/т
(составила М.П. Кетрис, данные на 1.09.2005 г.)

| Элемент | В углях | | В золах углей | |
|---------|-----------------|-----------------|----------------|---------------|
| | бурых | каменных | бурых | каменных |
| Gd | 2.6 ± 0.2 | 2.7 ± 0.2 | 16 ± 1 | 16 ± 1 |
| Tb | 0.32 ± 0.03 | 0.31 ± 0.02 | 2.0 ± 0.1 | 2.1 ± 0.1 |
| Dy | 2.0 ± 0.1 | 2.1 ± 0.1 | 12 ± 1 | 15 ± 1 |
| Ho | 0.50 ± 0.05 | 0.57 ± 0.04 | 3.1 ± 0.3 | 4.8 ± 0.2 |
| Er | 0.85 ± 0.08 | 1.00 ± 0.07 | 4.6 ± 0.2 | 6.4 ± 0.3 |
| Tm | 0.31 ± 0.02 | 0.30 ± 0.02 | 1.8 ± 0.3 | 2.2 ± 0.1 |
| Yb | 1.00 ± 0.04 | 1.00 ± 0.05 | 5.5 ± 0.2 | 6.8 ± 0.3 |
| Lu | 0.19 ± 0.02 | 0.20 ± 0.01 | 1.1 ± 0.10 | 1.3 ± 0.1 |

2.8.3. ОЦЕНКИ РЕГИОНАЛЬНОЙ УГЛЕФИЛЬНОСТИ

Общие (на уровне мировых кларков) оценки углефилльности HREE были приведены в табл. 20. Наряду с ними, есть некоторые оценки региональной углефилльности.

Для углей Кузбасса такие оценки имеются для двух свит Араличевского геолого-промышленного района (табл. 47). Судя по этим данным, в углях Кузбасса лютеций гораздо углефилльнее тербия, что противоречит средним оценкам для углей мира. Причина такого противоречия нам неясна.

Для зол карбоновых и пермских углей Минусинского бассейна имеются оценки содержаний Tb и Lu по выборке 333 проб углей со средней зольностью 17.6 % [9, с. 208]. Приведены также средние содержания этих лантаноидов по выборке более чем 100 проб вмещающих пород [9, с. 228], что позволяет вычислить оценки коэффициентов углефилльности (зольных КК).

Тербий. При среднем содержании Tb в золах углей 4 г/т и в угле вмещающих породах 0.57 г/т, коэффициент углефилльности оказывается очень высоким, ~ 7.0, тогда как для остальных шести РЗЭ (включая лантан, церий и иттербий) эти коэффициенты в 2–3 раза ниже. По-видимому, среднее со-

Таблица 47

Зольные КК (коэффициенты углефилльности) Tb и Lu для двух свит Араличевского геолого-промышленного района Кузбасса
(составлено по данным С.И. Арбузова и др., 2000 г. [6, с. 141])

| Элемент | Усятская свита, P ₁ | | | Ускальская свита, P ₂ | | |
|---------|--------------------------------|----------------------------------|------------|----------------------------------|---------------------------------|------------|
| | Золы углей (26 проб), г/т | Вмещающие породы (23 пробы), г/т | Зольные КК | Золы углей (7 проб), г/т | Вмещающие породы (2 пробы), г/т | Зольные КК |
| Tb | 2.0 | 0.9 | 2.3 | 2.2 | 0.85 | 2.6 |
| Lu | 1.24 | 0.79 | 1.6 | 1.9 | 0.4 | 4.8 |

держание тербия во вмещающих породах занижено вследствие какой-то погрешности анализов или расчетов.

Лютеций. При среднем содержании Lu в золах углей 2.6 г/т и в угле вмещающих породах 0.68 г/т, расчет коэффициента углефилльности дает значение ~ 3.8. Получается, что Lu для Минусинских углей – углефилльный элемент, причем более углефилльный, чем Eu и Yb. Однако и этот результат может быть искажен аналитической погрешностью (завышение содержания лютеция в золах?).

В Пенсильванском бассейне США содержание Tb и Lu (как и легких лантаноидов – см. табл. 27 и 36) было определено в угле пласта Lower Kittanning и во вмещающих породах (табл. 48). Тербий сильнее обогащает золу по сравнению с породами кровли, а лютеций – по сравнению с породами почвы (андерклеем). Последнее может указывать на выпщелачивание Lu из андерклея.

Таблица 48

Сравнение содержаний Tb и Lu в золах углей пласта Lower Kittanning и в сопровождающих пласт породах
(составлено по данным С. Шатцеля и Б. Стюарта, 2003 г. [735])

| Профиль и зольность* | Содержание РЗЭ, г/т* | | | Зольные КК** | |
|---------------------------------------|----------------------|------------------|--------------|--------------|----------------|
| | в золе углей | в сланцах кровли | в андерклеях | Зола/кровля | Зола/андерклея |
| Тербий | | | | | |
| Clearfield, A ^d = 14.8 % | 3.2 | 1.1 | 0.9 | 2.91 | 3.55 |
| Enon Valley, A ^d = 12.9 % | 2.9 | 0.8 | 1.2 | 3.62 | 2.42 |
| Ogle, A ^d = 16.6 % | 2.8 | 1.0 | 1.5 | 2.80 | 1.87 |
| West Freedom, A ^d = 11.5 % | 4.6 | 1.2 | 5.0 | 3.83 | 0.92 |
| Лютеций | | | | | |
| Clearfield, A ^d = 14.8 % | 14.8 | 2.0 | 0.63 | 0.61 | 3.17 |
| Enon Valley, A ^d = 12.9 % | 12.9 | 1.9 | 0.55 | 0.76 | 3.45 |
| Ogle, A ^d = 16.6 % | 16.6 | 1.7 | 0.67 | 0.79 | 2.54 |
| West Freedom, A ^d = 11.5 % | 11.5 | 2.3 | 0.75 | 1.00 | 3.07 |

* Три секционные пробы, наш расчет.

** Наши расчеты.

2.8.4. НЕКОТОРЫЕ УГЛИ, ОБОГАЩЕННЫЕ ТЯЖЕЛЫМИ ЛАНТАНОИДАМИ

Немногочисленные объекты, обогащенные тяжелыми лантаноидами – как правило, те же самые, в которых найдены аномальные содержания легких лантаноидов (см. разд. 2.7.5).

Россия: разные угли

Кузбасс, Ольжерасское месторождение, пласт XVII с зольностью 8.1 % [6, с. 128]. Здесь по шести пробам зафиксированы аномальные содержания в золе, г/т: Tb – 5.6; Lu – 3.3.

Минусинский бассейн: карбоновые и пермские угли. В углях трех главных месторождений Минусинского бассейна (Бейского, Изыхского и Черногорского) встречаются аномалии тяжелых лантаноидов – табл. 49.

Кайнозойские буроугольные месторождения Приморья [249, с. 242].

Реттиховское эоценовое месторождение; в пласте III мощностью 0.9 м, с зольностью 27.8 % обнаружены аномальные содержания, г/т: Gd – 48.2; Tb – 8.5; Lu – 4.4.

Чернокаменское эоценовое месторождение; в двух безымянных пластах, один из которых был опробован в трех сечениях (мощностью 0.8, 0.5, 0.6 и 0.5 м с зольностью 37.0, 35.0, 45.0 и 13.4. %) обнаружены аномальные содержания, г/т: Gd – 11.3 и 10.7 (пласты 0.8 и 0.5 м, с зольностью 37.0 и 13.4 %); Tb – 2.3 (пласт мощностью 0.5 м, с зольностью 13.4 %); Lu – 2.8 (пласт мощностью 0.5 м, с зольностью 13.4 %).

Раковское миоценовое месторождение; в пласте III мощностью 3.5 м с зольностью 23.1 % обнаружены аномальные содержания, г/т: Gd – 15.8; Tb – 2.5.

Павловское миоценовое месторождение; в пласте I мощностью 1.6 и зольностью 16.9 % обнаружены аномальные содержания, г/т: Gd – 61.3 (наивысшее содержание Gd в золе составляет 360); Tb – 10.3 (наивысшее содержание Tb в золе составляет 61); Lu – 4.7 (наивысшее содержание Lu в золе составляет 28). В 35 пробах из четырех буроугольных пластов, вскрытых двумя скважинами, среднее содержание Tb и Lu в германиеносных углях (участок «Спеугли») заметно выше, чем в обычных «энергетических углях» этого месторождения, г/т [243]:

Три относительно малозольных тонких пласта⁴⁷

(0.40–0.70 м) со средней зольностью ~ 16 % 1.5 Tb и 1.1 Lu

Мощный пласт (5.2 м) со средней зольностью 31.5 %...0.7 Tb и 0.4 Lu

Таблица 49

Средние и аномальные содержания Tb и Lu в углях трех месторождений Минусинского бассейна

(составлено по данным С.И. Арбузова и др., 2003 г. [9])

| Месторождение (число анализов) | Среднее содержание, г/т | Наибольшая аномалия, г/т угля (г/т золы) |
|--------------------------------|--|--|
| Бейское (57) Изыхское (103) | Tb – 0.61, Lu – 0.23 Tb – 0.70, Lu – 0.54 | Tb – 4.3 (17.4), пласт XXIII; Lu – 2.3 (13.7), пласт XXX вп. |
| Черногорское (173) | Tb – 0.42, Lu – 0.45 | |

⁴⁷ Наш расчет.

Таблица 50

Аномальные содержания HREE в золах контактовых проб пласта Fire Clay*(составлено по данным Дж. Хауэра и др., 1999 г. [552])*

| Элемент | Содержание в контактовых секциях, г/т золы | | |
|---------|--|----------------|----------------|
| | прикровлевой | над тонштейном | под тонштейном |
| Gd | | 70 | 70–130 |
| Tb | | | 22 |
| Dy | 78 | 67 | 66–130 |
| Er | 55 | 75 | |
| Tm | 8 | 11 | |

Таджикистан, юрские антрациты

Концентрации Tb в золе малозольных ($A^d = 3.2\%$) и высокозольных ($A^d = 17.9\%$) углей Назар-Айлоковского месторождения составляют 9.3 и 2.9 г/т [46].

Греция: третичные лигниты

Миоценовые лигниты месторождения Серрес в СВ Греции обогащены гольмием: в среднем 50.7 г/т золы, тогда как прочие миоценовые и плейстоценовые лигниты Греции показывают в среднем не больше 2–7 г/т Ho в золе. Еще больше Ho (149 г/т золы) обнаружено в олигоцене месторождения Драма в Северной Греции, для которого характерны также максимальные содержания U – 1073 г/т золы, а также Y и Yb (298 и 30.1 г/т соответственно) [484]. Это позволяет предполагать, что РЗЭ присутствуют здесь в фосфатной форме. Зола этих лигнитов отличается также мощными накоплениями, г/т: As 1675, Ba 1880, Cs 23.1, причем сами лигниты исключительно малозольные ($A^d \sim 2\%$), что позволяет считать, что РЗЭ и другие элементы в аномальных концентрациях являются здесь углефильными.

США: каменные угли штата Кентукки

Как отмечено для легких лантаноидов (см. табл. 38) в карбоновом пласте Fire Clay, в золе секционных проб обнаружены аномальные содержания РЗЭ в контактных секциях: прикровлевой, под тонштейном и над ним (табл. 50).

Как и для легких лантаноидов (см. табл. 39), стратиграфический аналог пласта Fire Clay – пласт Dean также содержит аномалии HREE той же (вулканогенной) природы (табл. 51).

Канада, нижнемеловые лигниты

В золе лигнитов Mattagami (Северный Онтарио) отмечены аномалии, г/т: Gd 198, Dy 63, Er 36 [621].

Таблица 51

Фоновые и аномальные содержания тяжелых лантаноидов в пласте Dean, ЮВ Кентукки*(составлено по данным Дж. Хауэра и др., 1999 г. [552])*

| Элемент | Фоновое содержание, г/т золы | Наибольшее аномальное содержание, г/т золы |
|---------|------------------------------|--|
| Gd | 25 | 66 |
| Tb | 4 | 11 |
| Dy | 28 | 71 |
| Ho | 5 | 13 |
| Er | 15 | 38 |
| Tm | 3.6 | 8.9 |

2.8.5. УГОЛЬНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ

В витреновой линзе, залегающей в эоценовых конгломератах на месторождении Волче поле обнаружено **тербия** 24 г/т золы [786].

В золе лигнитизированной древесины, захороненной в плиоценовых галечниках вскрыши Павловского буроугольного месторождения в Приморье, в среднем по анализам 12 образцов определено 110 г/т **Gd**, максимальное содержание достигает 273 г/т [254]. Соответствующие цифры для **Tb** и **Lu** составляют, г/т: тербий – 17.7 (среднее) и 43.4 (максимальное); лютеций – 6.8 (среднее) и 13 (максимальное).

2.8.6. ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ

Несколько большая углефилльность тяжелых лантаноидов по сравнению с легкими может означать повышенный вклад их аутигенных форм – органической и (или) микроминеральной. Имеющиеся материалы характеризуют угли России, Болгарии, Испании, США и Австралии.

Россия: каменный уголь Минусинского бассейна

Томские геохимики получили данные о распределении **тербия** и **лютеция** в угле пласта Двухаршинный (табл. 52).

Эти данные позволяют оценить вклады виртуальных фракций изученных лантаноидов: $Tb_{\text{сорб}}:Tb_{\text{класт}} \sim 4.5:1$ и $Lu_{\text{сорб}}:Lu_{\text{класт}} \sim 1.4:1$. Заметим, что вклад $Tb_{\text{сорб}}$ отчего-то получается заметно более высоким, чем у других шести изученных РЗЭ (La, Ce, Sm, Eu, Yb, Lu).

Таблица 52

Распределение Tb и Lu по плотностным фракциям угля пласта Двухаршинный

(составлено по данным С.И. Арбузова и др., 2003 г. [9, с. 121])

| Элемент | Фракция 1.2–1.4 г/см ³ , выход ~ 66 % | Фракция 1.8 –> 2.0 г/см ³ , выход ~ 32 % |
|---------|---|---|
| Tb | ~ 48 % валового содержания. В золе самой легкой фракции 1.2–1.3 г/см ³ содержится 7.8 г/т Tb | ~ 10 % валового содержания. Содержание Tb не превышает 1.7 г/т золы |
| Lu | ~ 45 % валового содержания. В золе самой легкой фракции 1.2–1.3 г/см ³ содержится 10 г/т Lu | ~ 13 % валового содержания. Содержание Lu не превышает 2.7 г/т золы |

Болгария: разные угли

В сеноманском каменном угле месторождения Балканбас Tb накапливается в легкой фракции, что указывает на вероятное присутствие формы $Tb_{\text{орг}}$. **Лютеций** в этих углях отчетливо обогащает легкую фракцию угля и дает резкий пик на кривых распределения РЗЭ, нормированных по сланцам. Это определенно говорит об углефилльности Lu, как и его соседа Yb [454].

Испания: карбоновый каменный уголь

Суббитуминозный уголь с зольностью 26.5 %, сжигаемый на крупной ТЭС мощностью 1050 МВт, содержит 2 г/т **Dy**. Путем статистической обработки данных минералогических и химических анализов плотностных фракций было рассчитано, что Dy на 45 % входит в состав ОВ и на 52 – в алюмосиликаты [714, р. 336].

Австралия и США: карбоновые и пермские каменные угли

Как и для легких лантаноидов (см. табл. 28, 41 и 42), в трех образцах энергетических углей Австралии и США было полуколичественно оценено фазовое распределение HREE между ОВ и МВ, а также по минералам МВ [715]. Картина та же самая – как и для LREE везде доминирует минеральная форма HREE.

В этих же образцах было изучено распределение HREE по шести плотностным фракциям, г/см³: < 1.3, 1.3–1.4, 1.4–2.0, 2.0–2.4, 2.4–2.8, > 2.8. Как и для легких лантаноидов (например, см. рис. 18), везде по мере роста зольности фракций наблюдается картина, типовая для углефильных элементов: рост содержаний HREE в угле и убывание – в золе. В пласте Gascoigne Wood этого максимума иногда не видно. Осложнение монотонных зависимостей в тяжелых фракциях может объясняться присутствием карбонатной формы, например у Ho.

США, 12 витринитовых концентратов, данные по Tb и Lu [640].

Тербий. Содержание Tb изменяется в диапазоне от 0.1 (пласт Cobb, Алабама) до 1.2 г/т (пласт № 5, Индиана). Последнее значение в пересчете на золу ($A^d = 0.44\%$) составит 273 г/т. Вычисление отношения содержаний Tb «в концентрате/в угле» показывает, что в витринитах из углей США преобладает форма Tb_{мин}. В концентратах Tb обычно позитивно коррелируется с Cs, Cr, Sc, Ta, V, U и REE (Sm, Eu, Yb, Lu), т. е. в основном с элементами-гидролизатами.

Лютеций. Содержание изменяется в диапазоне от 0.02 (пласт Lower Bakerstone, Мэриленд) до 0.15 г/т (пласт № 5, Индиана). Последнее значение в пересчете на золу ($A^d = 0.44\%$) составит 34 г/т. Вычисление отношения содержаний Lu «в концентрате/в угле» показывает, что в витринитах из углей США преобладает форма Lu_{мин}. В угле Lu обычно позитивно коррелируется с каолинитом, а в концентратах – также в основном с элементами-гидролизатами.

США, сернистый уголь Иллинойского бассейна. По результатам конверсии угля в ультрамалозольный продукт SRC (solvent refined coal), были получены соотношения $HREE_{орг}/HREE_{мин}$ [467]:

тербий – при содержании в угле 0.437 г/т и в SRC – 0.014 г/т соотношение $Tb_{орг}:Tb_{мин} = 35:65$;

лютеций – при содержании Lu в угле 0.125 г/т и в SRC – 0.004 г/т $Lu_{орг}:Lu_{мин} = 23:77$.

США, четыре пласта каменных углей [466, р. 37–40]. Как и для ряда других элементов-примесей, по кривым обогащения были оценены величины «organic affinity» HREE (доли формы $HREE_{орг}$ в валовом содержании HREE в углях). Для диспрозия и лютеция они составили: Dy – 89, 67, 78, 77 %; Lu – 59, 62, 69, 68. Впрочем, нет уверенности, что эти цифры в самом деле отражают долю именно органических форм Dy и Lu; вполне возможно, что они присутствуют в микроминеральной форме, не вскрываемой при стандартном помете угля в экспериментах по обогащению.

Таблица 53

Содержания HREE в пиритах, г/т
(составлено по данным Лиу и др., 2000 г. [634, р. 305–306])

| Элемент | Нодулярный пирит | Слоистые пириты |
|---------|------------------|-----------------|
| Gd | ~ 5.4 | 0.6–0.8 |
| Tb | ~ 0.6 | 0.1–0.2 |
| Dy | ~ 2.1 | 0.5–1.0 |
| Ho | ~ 0.31 | 0.73–0.62 |
| Er | ~ 0.77 | 0.26–0.55 |
| Lu | ~ 0.08 | 0.02–0.05 |

Таблица 54

Средние содержания тербия в углях Кузбасса разной степени метаморфизма
(составлено по данным С.И. Арбузова и др., 1985 г. [6, с. 137])

| Показатель | Марки углей | | | | | | | | |
|--------------|-------------|-----------|------|-----|-----------|------|------|------|------|
| | Д | ГЖ | Ж | К | ОК | ОС | СС | Т | А |
| Зольность, % | 17.3 | Нет свед. | 12.1 | 9.5 | Нет свед. | 15.8 | 8.2 | 12.8 | 7.8 |
| Число проб | 2 | 43 | 44 | 107 | 5 | 76 | 26 | 74 | 3 |
| Tb, г/т | 0.85 | 0.65 | 1.2 | 0.6 | Нет свед. | 0.68 | 0.42 | 0.50 | 0.38 |

США, 10 стандартных образцов Аргоннской национальной лаборатории [479]. В экспериментах по выщелачиванию до 84 % Tb (в бурых углях) переходило в HCl-вытяжку, и до 16 % – в HNO₃-вытяжку. Интерпретация та же, что и для европия (см. с. 193).

Китай: пириты из среднекарбонových углей

Наряду с легкими лантаноидами, в трех образцах китайских пиритов были определены содержания HREE [634, р. 305–306] (табл. 53). Скорее всего носителем тяжелых лантаноидов являются микровключения фосфатов, а не сам пирит.

Изменение форм нахождения

С еще большей вероятностью, чем для легких лантаноидов, содержания и форма нахождения тяжелых лантаноидов в угле могут изменяться в термальном эпигенезе и при окислении углей в зоне гипергенеза.

Катагенез (угольный метаморфизм)

Для метаморфического ряда углей Кузбасса некоторые цифры получены томскими геохимиками в отношении **тербия** (табл. 54). Как видно, содержания Tb изменяются незакономерно, потому что влияние метаморфизма (если оно вообще имеется) подавляется влиянием зольности и состава терригенной золы. Последний заметно изменяется по площади бассейна, обогащаясь РЗЭ в направлении с севера на юг, по мере приближения к складчатому обрамлению Кузбасса. Пересчет содержаний Tb на ОВ, сделанный для углей Томь-Усинского геолого-промышленного района [6, с. 138], дал следующий ряд, г/т РЗЭ_{орг} (в скобках марка углей): 0.74 (К) ⇒ 0.58 (ОС) ⇒ 0.47 (Т) ⇒ 0.33 (А). Налицо отчетливый тренд, указывающий на вынос тербия из углей по мере их метаморфизма.

Контактовый метаморфизм

Как описано выше в отношении легких лантаноидов (см. табл. 45), на контакте пласта мелового каменного угля с дайкой щелочного базальта (месторождение Телква в Британской Колумбии, Канада) содержание HREE в коксе также увеличивается по сравнению с неизменным углем (табл. 55).

Гипергенез

По мере окисления угля в пласте 19/а на Бейском месторождении Минусин-

Таблица 55

Изменение содержания Dy и Ho при контактовом метаморфизме, г/т
(составлено по данным Ф. Гударзи и А. Камерона, 1990 г. [519])

| Элемент | Неизменный уголь, 65–210 см от контакта | Кокс, на контакте |
|---------|---|-------------------|
| Dy | 0.8 | 1.5 |
| Ho | 0.1 | 0.4 |

ского бассейна, содержание⁴⁸ в нем лютеция сначала снижается от ~ 0.2 г/т в свежих углях до ~ 0.1 г/т в слабо окисленных, а затем резко подскакивает до ~ 0.3 г/т в рыхлых сильно окисленных [9, с. 121].

2.8.7. ФАКТОРЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Наиболее сильным фактором оказывается зольность углей, однако ее влияние на распределение HREE несколько меньшее в сравнении с легкими лантаноидами.

Зольность

Мы располагаем небольшим количеством данных для углей России, Болгарии и Канады.

Россия: каменные угли Кузбасса

Для углей Кузбасса по результатам анализов нескольких десятков проб получено уравнение регрессии содержаний **тербия** на зольность (A) [6, с. 139–140]:

$Tb \text{ в угле, г/т} = 0.02A + 0.56$; $Tb \text{ в золе, г/т} = 0.009A + 1.65$.

Таким образом, для угля связь позитивная, а для золы связи нет, что характерно для углефильных элементов и означает заметное присутствие виртуальной фракции $Tb_{\text{био+сорб}}$.

Болгария: шлюсеновые бурые угли

В углях месторождения Елхово по данным анализов 33 керновых проб из трех пластов в ряду «уголь ($A^d = 23.3\%$) \Rightarrow углистые породы ($A^d = 52.1\%$) \Rightarrow безугольные породы ($A^d = 86.0\%$)» содержания **Lu** в угле проходят через максимум, а в золе – убывают, г/т [86]:

в угле $0.6 \Rightarrow 0.9 \Rightarrow 0.7$; *в золе* $2.8 \Rightarrow 1.8 \Rightarrow 0.8$.

Такое распределение указывает на существенный вклад сорбционной фракции $Lu_{\text{сорб}}$.

Канада: юрские суббитуминозные угли Юкона

В юрских углях месторождения Division Mountain, в ряду нарастания средней зольности (A^d , %) в ряду «уголь 19.1 \Rightarrow углистые породы 46.4 \Rightarrow партинги 84.8», содержания HREE, г/т нарастают [356, р. 30]:

Dy: 3 (1–6) \Rightarrow 5 (3–6) \Rightarrow 4 (1–7);

Ho: 0.4 (0.1–1.0) \Rightarrow 1.0 (0.4–1.3) \Rightarrow 1.0 (0.5–1.6);

Tm: 0.2 (0.08–0.5) \Rightarrow 0.4 (0.2–0.6) \Rightarrow 0.3 (0.2–0.5);

Lu: 0.2 (0.08–0.5) \Rightarrow 0.4 (0.2–0.6) \Rightarrow 0.3 (0.2–0.5).

При этом разницы в содержаниях РЗЭ между углистыми сланцами и партингами нет, несмотря на разницу в их зольности, что указывает на вероятный вклад фракции $РЗЭ_{\text{сорб}}$ в углистых породах. Вполне возможно, что эта фракция представлена не только (и не столько?) формой $РЗЭ_{\text{орг}}$, сколько формой $РЗЭ_{\text{мин}}$ (в каолините?).

Положение угля в колонке пласта

Достоверных данных очень мало.

В трех прикровлевых секциях пласта верхнемеловых суббитуминозных углей общей мощностью 1.6 м (разрез Vesta Mine на месторождении Buttle River, в центральной Альберте, Канада), содержание **гольмия** резко повышено и составляет 0.6–0.8 г/т, тогда как в нижележащих 13 секциях по малозольным углям средней части пласта содержится только 0.08–0.17, а в че-

⁴⁸ Все цифры приблизительные, так как сняты нами с графика в [9, с. 224].

тырех припочвенных секциях – 0.25–0.71. С учетом зольности этих трех частей пласта (соответственно 19.5–36.2, 4.5–6.0 и 13–15 %) [489, р. 498], можно заключить, что прикровлевое обогащение непропорционально зольности, и, следовательно, имеет специфическую «контактовую» природу.

2.8.8. ВОПРОСЫ ГЕНЕЗИСА

Очевидно, что факторы накопления редких тяжелых лантаноидов в углях – те же самые, которые отмечались выше для легких лантаноидов (см. разд. 2.7.9), но, по-видимому, для них сравнительно более высока значимость вулканогенного и гидрогенного факторов [249]. В частности, в угленосном разрезе Кузбасса для лютеция⁴⁹ (и отчасти для иттербия) отмечено некоторое накопление в углях ленинской свиты Кольчугинской серии Р₂: 0.53 г/т при среднем по свитам 0.30. Также и в отложениях кемеровской свиты Р₁ отмечено относительное накопление лютеция 0.53 г/т. Такое накопление считают отражением сингенетических с угленакоплением *«активных тектонических процессов, обусловивших привнос в торфяники обогащенных лантаноидами [гидротермальных] растворов»* [6, с. 127].

Синхронный вулканизм?

В золе неогеновых сернистых и зольных лигнитов бассейна Иоаннина в СЗ Греции содержание Dy явно повышено [490, р. 125]. По выборке 26 проб содержания Dy составляют 2–9 г/т золы; в восьми пробах зафиксированы небольшие аномалии, от 10 до 13 г/т золы. Есть основания связывать эти аномалии (как и легких РЗЭ) с примесью пирокластики.

2.9. ИТТЕРБИЙ

Поскольку этот элемент изучен лучше других тяжелых лантаноидов, он рассматривается более подробно.

2.9.1. ОСОБЕННОСТИ ГЕОХИМИИ ИТТЕРБИЯ В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА

Ввиду сходства иттербия с иттрием, трудно указать какие-либо индивидуальные особенности иттербия; обычно оба элемента во всех объектах зоны гипергенеза встречаются совместно, в соотношении от 1:7 до 1:15. Вариации чаще всего объясняются аналитическими погрешностями, а не природной дифференциацией элементов.

В межгорном торфянике Филиппи (греческая Македония) по шести пробам из трех скважин ручного бурения, вскрывших залежь в интервале 2.1–6.7 м от поверхности, содержания Yb составляют 0.5–2.9 г/т золы [584, р. 1479]; при средней зольности 34.3 % это дает в среднем 2.2 г/т золы⁵⁰.

2.9.2. ОЦЕНКИ УГОЛЬНЫХ КЛАРКОВ

Вычисленные в 1985 г. кларки Yb составляли (0.9–0.8)±0.2 г/т угля и (5–7)±(1–3) г/т золы, соответственно для бурых (первая цифра) и каменных (вторая цифра) углей [331, 1985, с. 48].

⁴⁹ В тексте книги опечатка: «лантаном» вместо «лютецием» [6, с. 127].

⁵⁰ Наши расчеты.

Кларк Yb практически совпадал со средним для углей США – 1.0 г/т [470]. Д. Свейн дает для Yb вполне правдоподобный модальный интервал 1–3 г/т [768]. Например, среднее геометрическое содержание Yb в 127 китайских углях составляет 1.34 (0.05–20.15) г/т [723]. По данным 110 анализов ближе не охарактеризованных китайских углей, фоновые содержания Yb находятся в интервале от 0.1 до 4.8 г/т, при среднем арифметическом 1.5 [557, р. 45]. В углях бывшего СССР содержится в среднем 0.9 г/т Yb [302, с. 125]. Согласно Боушке и Пешеку [374], кларк Yb (среднее геометрическое по 1962 анализам) для бурых углей мира составляет 0.5 г/т, а для миоценовых лигнитов Северо-Богемского бассейна (32 анализа) – 0.6.

В 2000 г. сибирские геохимики заново оценили кларк Yb, учтя последние данные, полученные методом ИНАА для углей США, Канады, Турции, Швейцарии, России и некоторых других стран. Они получили среднее арифметическое содержание Yb 1.32 г/т угля [6, с. 120]. Для Кузбасса по выборке 504 проб со средней зольностью 14 % среднее содержание Yb составляет 1.20 г/т при колебаниях средних по девяти свитам угленосного разреза от 0.74 до 2.01 г/т Yb [6, с. 124].

2.9.3. НОВЫЕ ОЦЕНКИ

Новый расчет кларков Yb, выполненный М.П. Кетрис в 2004 г., показал, что подключение к оценке большого количества новых анализов по ранее слабо изученным (или вовсе не изученным) углям привело к следующим результатам (рис. 19):

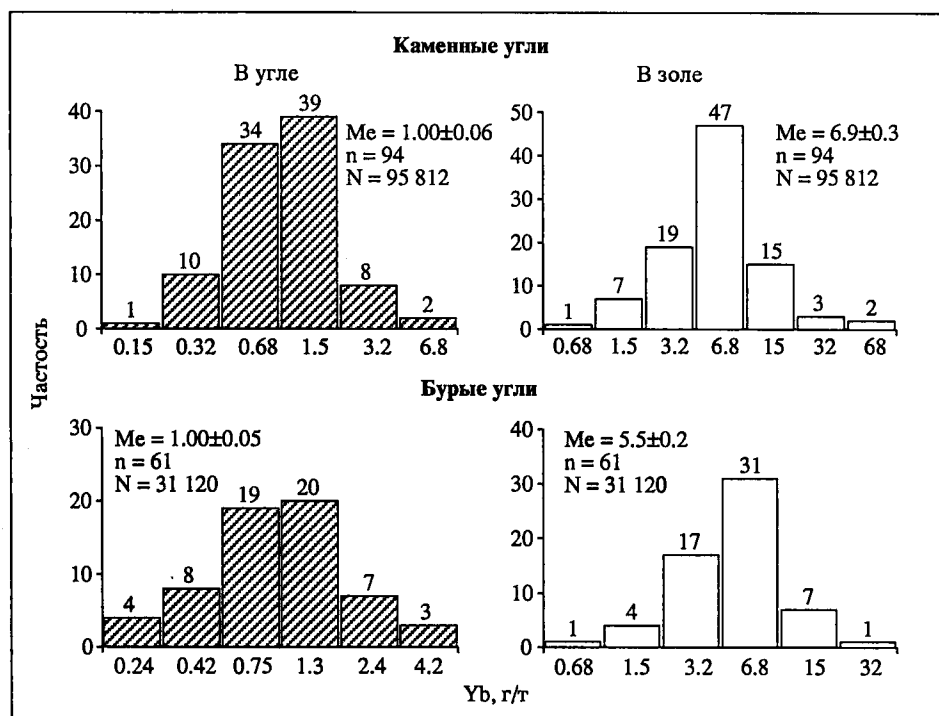


Рис. 19. Частотное распределение Yb в углях мира.
N – число анализов, n – число выборок, Me – медианное содержание

Таблица 56

Зольные КК Yb (коэффициенты углефилльности) для двух свит Араличевского геолого-промышленного района Кузбасса
(составлено по данным С.И. Арбузова и др., 2000 г. [6, с. 141])

| Свита | Число анализов | | Содержание Yb, г/т | | Зольный КК |
|---------------------------|----------------|--------|--------------------|----------|------------|
| | зола | породы | в золе | в породе | |
| Усятская, P ₁ | 26 | 23 | 6.5 | 3.6 | 1.8 |
| Ускатская, P ₂ | 7 | 2 | 9.4 | 3.4 | 2.8 |

бурые угли (61 выборка, около 31.1 тыс. анализов): 1.00±0.05 г/т (уголь) и 5.5±0.2 г/т (зола);

каменные угли (94 выборки, около 95.8 тыс. анализов): 1.00±0.06 г/т (уголь) и 6.9±0.3 г/т (зола).

Таким образом, по содержаниям Yb бурые и каменные угли не отличаются, но золы каменных несколько богаче, чем золы бурых.

Коэффициент углефилльности

Принимая кларк Yb в осадочных породах 1.8 г/т и общий зольный кларк Yb 6.1 г/т, получим значение зольного КК Yb (коэффициента углефилльности) равное $6.1/1.8 = 3.4$. Таким образом, на уровне мировых угольных кларков он аттестуется как углефилльный элемент, заметно более углефилльный, нежели иттрий. Поэтому отношение Yb/Y в углях ($1.0/8.4 = 0.12$) выше, чем в осадочных породах ($1.8/25 = 0.072$).

Благодаря работам томских геохимиков получены также оценки региональной углефилльности иттербия для минусинских и кузнецких углей.

Среднее содержание Yb в золах карбоновых и пермских углей Минусинского бассейна (333 анализа) составляет 6.6 /т, а во вмещающих породах (112 анализов) – 2.3 [9], что дает значение коэффициента углефилльности ~ 2.9. Таким образом, Yb для Минусинских углей – углефилльный элемент, причем более углефилльный, чем, например, европий.

Для Кузбасса данные имеются только для двух свит Араличевского геолого-промышленного района (табл. 56). Из них следует, что иттербий в кузнецких углях является элементом умеренной и средней углефилльности.

2.9.4. НЕКОТОРЫЕ УГЛИ, ОБОГАЩЕННЫЕ ИТТЕРБИЕМ

Как правило, это те же самые угли, для которых отмечено накопление иттрия.

Россия: разные угли

Фоновое содержание иттербия в углях бывшего СССР В.Р. Клер оценивал цифрой 0.9 г/т, а предельное – 70 г/т [117, с. 68]. Согласно российскому нормативу 1996 г., в качестве «минимального содержания, определяющего возможную промышленную значимость товарных энергетических углей», принято содержание Yb 1.5 г/т угля и 7.5 г/т золы [89, с. 14]. Однако такая норма выглядит странной, ибо почти не отличается от кларкового содержания.

Восточный Донбасс: карбоновые каменные угли и антрациты.

По выборке 336 проб, среднее содержание Yb составляет 7.2 г/т. На этом фоне выделяются угли Изваринской антиклинали на севере терри-

тории со средним содержанием (по 47 пробам) 17.8 г/т. Здесь Ф.Ф. Таранушич выделяет «редкометалльный блок», в котором вышефоновое накопление элементов-примесей связано с наложенными гидротермальными процессами, причем «обнаруживает отчетливую связь с надвигом, ограничивающим этот блок с севера» [265].

Таймырский бассейн: пермские каменные угли и антрациты. Средние содержания Yb в метаантрацитах повышены и составляют 6.4 г/т. В угольных графитах также присутствует Yb, соответствующие цифры составляют 8 и 30 г/т [58, с. 214–215]. По данным томских геологов, в углях отмечали содержание Yb до 30 г/т [13].

Западно-Сибирский бассейн: палеогеновые лигниты. В углях юрковской и верхних слоев сымской свит содержание Yb достигает 250 г/т (вероятно, на золу?) [13]. Однако столь высокая цифра вызывает сомнения и требует проверки.

Канско-Ачинский бассейн: юрские бурые угли. При среднем содержании Yb в углях камалинской (нижнеитатской) подсвиты Канско-Ачинского бассейна всего 0.3 г/т, аномальное содержание достигает 10 г/т [278, с. 84].

Кузбасс: каменные угли. На Ольжерасском месторождении в угле пласта XVI с зольностью 6.0 % в среднем по пяти пробам определено 13.0 г/т золы Yb [6, с. 128].

Минусинский бассейн: карбоновые и пермские угли. По данным 333 анализов, средние содержания Yb в трех месторождениях карбоновых и пермских каменных углей околосларковские и составляют 0.79 г/т (Бейское месторождение, n = 57), 1.36 (Изыхское, n = 103) и 1.28 (Черногорское, n = 173). Наибольшая аномалия Yb составляет 6.9 г/т; она зафиксирована в пласте Гигант-I на Черногорском месторождении [9].

Приморье: миоценовые бурые угли. Особенно высокими содержаниями Yb отличаются металлоносные угли. По данным В.В. Середина, на Чернокаменском месторождении в буром угле с зольностью 13.4 % (безымянный пласт мощностью 0.5 м) содержится 16.7 г/т Yb, и на Реттиховском в угле с зольностью 27.8 % (пласт III мощностью 0.9 м) – 30.8 [249, с. 242]. Содержания Yb, превышающие 20 г/т золы, зафиксированы в золах углей (соответственно 190, 120 и 110 г/т), а также в золах еще трех углей тех же Чернокаменского и Павловского месторождения – соответственно 47 г/т (безымянный пласт мощностью 0.5 м), 24 (безымянный пласт мощностью 0.5 м) и 29 (пласт I мощностью 2.7 м), в углях Раковского месторождения – 27 г/т (пласт III мощностью 3.5 м).

В 35 пробах из четырех пластов миоценовых бурых углей, вскрытых двумя скважинами на Павловском месторождении, среднее содержание Yb в германиеносных углях (участок «Спецугли») заметно выше, чем в его обычных «энергетических углях», г/т [243]:

| | |
|--|-----|
| в трех относительно малозольных тонких пластах ⁵¹ (0.40–0.70 м) со средней зольностью ~ 16 % | 6.8 |
| в мощном пласте (5.2 м) со средней зольностью 31.5 % .. | 3.2 |
| в двух пластах ⁵² неметаллоносных «энергетических» углей (1.7 и 2.2 м) со средней зольностью ~ 15 % | 1.3 |

Максимальное содержание Yb зафиксировано в одной пробе из верхнего пласта IIIн мощностью 0.6 м, с зольностью 50.4 % – 18.1 г/т.

⁵¹ Наш расчет.

⁵² Наш расчет.

Украина: палеогеновые угли

В.В. Середин привел данные о содержании Yb в товарных углях Ильницкого месторождения Западной Украины – 27 г/т золы [249, с. 242]⁵³.

Болгария: разные угли

Несколько повышенными содержаниями Yb выделяются золы неогеновых бурых углей Карлово (6.6 г/т золы) и карбоновых антрацитов Свогенского бассейна (6.5 г/т золы и 2.7 г/т угля) [612, р. 82].

Греция: миоценовые лигниты

Угли месторождения Domeniko (бассейн Elassona) в центральной Греции, в среднем по 38 образцам из двух скважин содержат Yb в 850 °C золе 6.0 г/т. Максимальное содержание (16.4 г/т) найдено в образце с низкой зольностью 7.8 % [699, р. 264–266], при средней зольности (наша оценка) 18.5 %. В золе сернистых и зольных лигнитов бассейна Иоаннина в СЗ Греции содержание Yb, по-видимому, несколько повышено. По выборке 26 проб фоновые содержания Yb составляют 1.1–4.8 г/т золы, а в семи пробах зафиксированы небольшие аномалии от 5.1 до 6.4 г/т золы [490, р. 125].

Турция: третичные лигниты

В пяти товарных лигнитах с зольностью от 10.8 до 22.5 % содержание Yb составляет 9.77–39.8 г/т [341]. Последняя цифра значительно превышает кларк бурых углей.

2.9.5. УГОЛЬНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ

В среднем по семи выборкам (560 анализов) золы угольных включений содержат 9 ± 8 г/т Yb [311, с. 106], что примерно в полтора раза выше зольного кларка для углей в пластах. Сообщалось и о резких аномалиях, например, в золе витреновой линзы из палеогеновых конгломератов на Волчепольском угольном месторождении в Болгарии обнаружено 116 г/т Yb [786]. В последние годы в верхнемеловых-эоценовых песчаных породах Западно-Сибирской плиты выявлено региональное распространение зон эпигенетического пластового окисления, обусловленного инфильтрацией вод в эпохи аридизации климата (K_1 , Pg_1^1 , N_1^1) [299, с. 672]. Сообщается, что в ореолах выклинивания зон пластового окисления содержание Yb может достигать в бурых углях 200 г/т. Вероятно, данная цифра относится к золе, а не к углю, к угольным включениям, а не к пластам (?). В золе лигнитизированной древесины, захороненной в плиоценовых галечниках вскрыши Павловского бурогоугольного месторождения в Приморье, в среднем по анализам 12 образцов определено 47 г/т Yb, максимальное содержание достигает 99 г/т [254].

Сравнение содержания Yb в золе включения витренизированной древесины (обломок ствола, 3.5×0.15 м) с геохимическим фоном Y и Yb во вмещающих олигоценых туфах (д. Тополово, Восточные Родопы, Болгария) [456] позволяет вычислить зольный КК для Yb, г/т:

| | |
|---|-----|
| Зола включения (3 пробы со средней зольностью 20.3 %) | 17 |
| Туф | 2.8 |
| Зольный КК | 6 |

⁵³ Данные В.В. Середина пересчитаны нами с угля на золу.

Как видим, в данном случае зольный КК Yb намного выше по сравнению с кларковым зольным КК для бурых углей, составляющим около 3.

2.9.6. ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ

Как элемент умеренной углефилльности, иттербий может содержаться в кластогенной и сорбционной виртуальных фракциях угля, имея модальные формы минеральную (например, в терригенных аксессуориях или в глинистом веществе), микроминеральную (например, в аутигенных фосфатах) и органическую.

Соотношение виртуальных фракций или модальных форм

Для разных углей сообщались данные о различном соотношении виртуальных (генетических) фракций иттербия – кластогенной ($Yb_{\text{класт}}$) и сорбционной ($Yb_{\text{сорб}}$), или модальных форм нахождения – минеральной ($Yb_{\text{мин}}$) и органической ($Yb_{\text{орг}}$).

Например, в угле пласта Двухаршинный на Черногорском месторождении Минусинского бассейна две первые фракции ($1.2\text{--}1.4 \text{ г/см}^3$) с выходом около 66 % забирают на себя ~ 48 % всего Yb, причем в золе самой легкой фракции $1.2\text{--}1.3 \text{ г/см}^3$ содержится 20.2 г/т Yb. На две последние высокзолые фракции ($1.8 - > 2.0 \text{ г/см}^3$) с выходом около 13 % приходится около 28 % всего Yb, причем содержание в золах не превышает 4.9 г/т [9, с. 121]. Эти данные позволяют оценить вклады виртуальных фракций иттербия: $Yb_{\text{сорб}}:Yb_{\text{класт}} \sim 1.5:1$.

В трех образцах энергетических углей Австралии и США комплексным методом (гравитационной сепарации и последовательного селективного выщелачивания) было полуколичественно оценено фазовое распределение иттербия между ОВ и МВ, а также по минералам МВ (табл. 57). Как видно, в одном из австралийских углей доминирует минеральная форма иттербия, а в двух других соотношение $Yb_{\text{мин}}/Yb_{\text{орг}}$ близко к 1:1. Любопытно, что кроме силикатной и карбонатной (кото-

Таблица 57

Полуколичественная оценка распределения иттербия в трех энергетических углях
(составлено по данным Х. Квероля и др., 2001 г. [715])

| Угольный пласт | Yb, г/т угля | Yb, % от валового содержания в угле | | Yb, % от содержания в минеральном веществе угля | | |
|--|-----------------|--|----|--|-----------|---------|
| | | ОВ | МВ | Сульфиды | Карбонаты | Прочие* |
| Gascoigne Wood, Австралия; $A^d =$ $= 15.9 \%$, $S = 1.21 \%$ | 0.7 | 19 | 81 | 81 | 0–25 | 50–75 |
| Herrin No. 6, Илли- нойс, США; $A^d =$ $= 10.2 \%$, $S = 3.27 \%$ | 0.5 | 59 | 41 | 0–25 | – | 50–75 |
| Wyee, Австралия; $A^d = 23.1 \%$, $S =$ $= 0.36 \%$ | 1.4 | 46 | 54 | 0–25 | 0–25 | 50–75 |

* В основном алюмосиликаты.

рая в действительности может быть и фосфатной!) фаз, минеральный иттербий содержится (?) и в сульфидах, что как будто подтверждается и китайскими данными. Так, на содержание Yb были проанализированы три образца пиритов из среднекарбонowych угольных пластов Северного Китая: один нодулярный (~ 0.59 г/т) из темных алевролитов и два слоистых из самих углей (0.23–0.30 г/т). Установленную разницу относят за счет различного содержания Yb в среде формирования пирита в период диагенеза [634, р. 305–306]. Впрочем, иттербий, быть может, содержится не в самом пирите; вопрос остается неясным.

В нижнемеловых германиеносных углях Тарбагатайского месторождения (Западное Забайкалье) по шести пробам содержания Yb от < 3 до 1.1 г/т угля. Сложное распределение его по фракциям и невысокое содержание в углестом аргиллите (0.3 г/т) [200, с. 408–409] указывает на присутствие форм Yb_{орг} и Yb_{мин} с вероятным доминированием первой.

Аналогично тому, как это отмечалось выше для других РЗЭ, во всех профилях по пенсильванскому пласту Lower Kittanning [735], Yb обогащает золу угля – несомненное свидетельство добавок аутигенной фракции Yb_{сорб}.

Оценки величины «organic affinity» Yb (доли формы Yb_{орг} в валовом содержании иттербия в углях) для каменных углей из четырех угольных пластов США, полученные с помощью кривой обогатимости [466, р. 37–40] дают значения от 52–56 % (пласты Hettin No. 6, Иллинойс и Blue Creek, Алабама) до 74 % (пласты Pittsburgh № 8, Западная Вирджиния и Rosebud, Монтана) без какой-либо связи с зольностью углей.

Микроминеральная форма

В экспериментах по последовательному выщелачиванию 10 стандартных образцов углей Аргоннской национальной лаборатории до 72 % Yb (в бурых углях) переходило в HCl-вытяжку, и до 23 % – в HNO₃-вытяжку. Эти результаты интерпретируются как указания на преимущественно фосфатную (микроминеральную) форму иттербия [479].

В 12 витринитовых концентратах из каменных углей Востока США (9), Южного Йоркшира (2) и Сиднейского бассейна Австралии (1) содержание Yb изменяется в диапазоне от 0.1 г/т (пласт Cobb, Алабама) до 1.1 (пласт A, Мас-сачусетс). Последнее значение в пересчете на золу (A^d = 5.2 %) составит 21 г/т. Вычисление отношения содержаний Yb «в концентрате/в угле» показывает, что в витринитах из углей США преобладает форма Yb_{мин}. В угле Yb обычно позитивно коррелируется с каолинитом, а в концентратах – с Cr, Sc, V, U и TR (Sm, Eu, Tb, Lu) [640], т. е. в основном с элементами-гидролизатами.

Изменение формы нахождения

Содержания и форма нахождения иттербия в угле могут изменяться в термальном эпигенезе и при окислении углей в зоне гипергенеза.

Катагенез (угольный метаморфизм)

При мягком электродиализе (рН средней камеры ~ 5.5) газового донецкого угля и вмещающего аргиллита из угля в раствор перешло 1–10 % Yb, а из аргиллита не перешло ничего. Такая (подвижная) форма Yb трактуется В. Ф. Раздорожным как сорбированная. Эти данные позволяют построить примерный баланс форм Yb в данном угле:

| | |
|---|---------|
| Иммобильный, в составе ОВ и минерального вещества угля..... | до 90 % |
| Сорбированный на органическом веществе угля..... | до 10 % |
| Сорбированный на минеральном веществе угля..... | нет |

Таблица 58

Средние содержания Yb в углях Кузбасса разной степени метаморфизма
(составлено по данным С.И. Арбузова и др., 2000 г. [6, с. 137])

| Показатель | Марки углей | | | | | | | | |
|--------------|-------------|-----------|------|-----|-----------|------|-----|------|------|
| | Д | ГЖ | Ж | К | ОК | ОС | СС | Т | А |
| Зольность, % | 17.3 | Нет свед. | 12.1 | 9.5 | Нет свед. | 15.8 | 8.2 | 12.8 | 7.8 |
| Число проб | 2 | 43 | 44 | 107 | 5 | 76 | 26 | 74 | 3 |
| Yb, г/т | 1.0 | 1.4 | 0.8 | 1.2 | 0.46 | 1.8 | 1.2 | 1.2 | 0.93 |

Преобладание иммобильного (прочно связанного – недиализуемого) Yb, как полагает В.Ф. Раздорожный, указывает на раннее (дометаморфическое) поступление в уголь значительной части Yb [207]. Однако эти же данные можно трактовать как свидетельство иммобилизации иттербия в процессе метаморфизма – трансформации $Yb_{орг}$ в $Yb_{мин}$.

В метаморфическом ряду углей Кузбасса содержания Yb изменяются незакономерно (табл. 58), потому что влияние метаморфизма подавляется влиянием зольности и состава терригенной золы. Последняя заметно изменяется по площади бассейна, обогащаясь иттербием в направлении с севера на юг, по мере приближения к складчатому обрамлению Кузбасса. Поэтому для выявления фактора метаморфизма угольного ОВ «в чистом виде», необходимо исключить вклад в валовое содержание Yb терригенной золы. Пересчет содержаний Yb на ОВ, сделанный для углей Томь-Усинского геолого-промышленного района, дал следующий ряд, г/т $Yb_{орг}$, в скобках марка углей: $1.6 (К) \Rightarrow 1.4 (ОС) \Rightarrow 1.0 (Т) \Rightarrow 0.6 (А)$ [6, с. 138]. Налицо отчетливый тренд, указывающий на вынос иттербия по мере метаморфизма.

Контактовый метаморфизм

На контакте пласта мелового каменного угля с дайкой щелочного базальта (месторождение Телква в Британской Колумбии, Канада) [519] заметных изменений концентрации иттербия (в отличие от других РЗЭ) не происходит. Причина такого отличия плохо понятна (вероятно, связана с аналитической ошибкой?).

Гипергенез

На Березовском месторождении Канско-Ачинского бассейна содержания Yb явственно нарастают по мере усиления окисленности углей, сопровождаемого ростом зольности и радиоактивности: *рядовой уголь*, $A^d = 7.2\% \Rightarrow$ *сажистый уголь*, $A^d = 19.3\% \Rightarrow$ *сажистый радиоактивный*, $A^d = 28.8\%$.

В этом ряду содержание Yb увеличивается в 5–10 раз [44, с. 77]. Такая картина скорее всего указывает на привнос Yb в уголь вместе с золообразующими элементами и ураном (и сорбцию их новообразованными гуминовыми кислотами). К сожалению, конкретные цифры не приведены.

По мере окисления угля в пласте 19а на Бейском месторождении Минусинского бассейна, содержание в нем Yb^{54} сначала снижается от ~ 0.5 в

⁵⁴ Все цифры приблизительные, так как сняты нами с графика [9, р. 224].

свежих углей до ~ 0.4 г/т в слабо окисленных, а затем резко подскакивает до ~ 1.2 г/т в рыхлых сильно окисленных [9, с. 121].

2.9.7. ФАКТОРЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Наиболее сильным фактором распределения является зольность углей, влияние других факторов удается заметить реже, так как они обычно маскируются влиянием зольности.

Зольность

Вследствие большей (в среднем) углефилльности иттербия, его связь с зольностью чаще, чем у иттрия, бывает нелинейной.

Например, в миоценовых бурых углях Закарпатья Yb связан с зольностью уравнением комбинационной модели: $Yb = 0.037A (38 - A) + 0.021A$, где первый член отвечает виртуальной фракции $Yb_{\text{сорб}}$, а второй – $Yb_{\text{тер}}$ [227]. При этом носителем Yb (около 49 %) является фракция $1.6\text{--}1.8$ г/см³, а на легкую (< 1.4 г/см³) приходится около 17 %. В плиоценовых углях картина иная: основной вклад вносит легкая фракция (около 52 %), затем фракция $1.4\text{--}1.6$ г/см³ (26 %). Содержание Yb в функции зольности здесь описывается «обманчивой» линейной моделью: $Yb = 0.015A$ [227]. Таким образом, в миоценовых углях Yb распределен между сорбционной и терригенной золами в соотношении примерно 2:1, а в плиоценовых углях сорбционная зола еще сильнее концентрирует Yb и становится его основным носителем.

В буром угле мощного (15 м) пласта Балшенский (Софийский плиоценовый бассейн, Болгария), содержания Yb отчетливо зависят от зольности и положения в колонке [135]: по мере роста зольности содержание Yb в угле нарастает, а в золе убывает, что характерно для углефильных элементов. При этом зола верхней пачки обогащена иттербием непропорционально зольности. Все это означает, что здесь соизмеримы доли обеих генетических фракций: аутигенной $Yb_{\text{сорб}}$, и кластогенной $Yb_{\text{клас}}$, и что могло происходить постседиментационное обогащение иттербием верхней пачки.

Для углей Кузбасса по результатам анализов нескольких десятков проб полученные следующие уравнения регрессии Yb на зольность (A) [6, с. 139–140]:

Yb в угле, г/т = $0.06A + 0.55$; Yb в золе, г/т = $-0.18A + 10.91$.

Таким образом, для угля связь позитивная, а для золы – негативная, что характерно для углефильных элементов и означает заметное присутствие виртуальных фракций $Yb_{\text{био+сорб}}$. Это подтверждается и сложной картиной распределения Yb по фракциям разной плотности в углях марок Т, ОС и Ж, где и в угле и в золе содержания Yb изменяются волнообразно (при отчетливом общем убывании в золе по мере роста плотности фракций) [6, с. 143], что указывает на меняющиеся вклады виртуальных фракций $Yb_{\text{био+сорб}}$ и $Yb_{\text{тер}}$.

В товарных каменных углях и антрацитах Бельгии [365, р. 148], содержание Yb по мере роста зольности в углях с некоторого момента резко нарастает, а в золе убывает. Это показывает, что здесь доминирует генетический класс $Yb_{\text{тер}}$, но присутствует и класс $Yb_{\text{сорб}}$, при примерном соотношении их 4:1. Модальными формами этих классов могут быть для первого – глинистое вещество, а для второго – либо ОВ, либо аутигенные РЗЭ-микроминералы.

В канадских юрских суббитуминозных углях месторождения Division Mountain (Юкон), в ряду нарастания средней зольности (A^d , %)

«уголь (19.1 %) \Rightarrow углистые породы (46.4 %) \Rightarrow партинги (84.8 %)», содержания Yb (г/т) также нарастают: 1 (0.4–3) \rightarrow 2 (1–3) \rightarrow 2 (0.9–2.7) [356, р. 30]. При этом разницы в содержаниях Yb между углистыми сланцами и партингами нет, несмотря на разную их зольность. Это указывает на вероятный вклад фракции Yb_{сорб} в углистых породах. Вполне возможно, что эта фракция представлена не только (и не столько?) формой Yb_{орг}, сколько формой Yb_{мин} (в каолините?).

На эоценовом буроугольном месторождении Vermillion Creek в Вайоминге (бассейн Грин-Ривер), Yb по данным анализа семи образцов сложным образом связан с зольностью [535] (рис. 20): при общем резком убывании содержания Yb в зольных углях, эта тенденция осложнена промежуточным максимумом в углях с зольностью 30–35 %.

В трех образцах энергетических углей Австралии и США было изучено распределение Yb по шести плотностным фракциям [715]. Картина вполне аналогична наблюдаемой для других РЗЭ (см. рис. 18): рост содержаний Yb в угле и убывание – в золе. Как и для La, Ce и других лантаноидов, эта зависимость несколько осложняется накоплением Yb в тяжелых фракциях – очевидно за счет карбонатной (или фосфатной?) формы.

Положение угля в колонке пласта

На Кангаласском месторождении Ленского бассейна нижнемеловой буроугольный пласт Верхний имеет изменчивую мощность за счет размыва его верхней части, перекрытой рыхлыми песчаниками. Опробование угольных пачек пласта 29-ю равными секциями длиной 0.1 м показало содержания Yb от 1.6 до 40.0 г/т золы, в среднем – 7.7 г/т. Максимальное содержание установлено в угле прикровлевой секции ($A^d = 9.6$ %).

В верхнемеловом угольном пласте С (формация Mancos Shale, штат Юта) обнаружено обогащение иттербием пачек, прилегающих к почве и кровле пласта ($A^d = 9.8$ %, $n = 17$): 17.6 г/т золы против 4.9–5.2 золы в центральных пачках пласта ($A^d = 9.1$ –15.4 %, $n = 83$) [412]. Однако в отличие от ряда других элементов, в том числе и редкоземельных (Ce, Sm) иттербий не накапливается в углях около тонштейновых партингов.

В многократно упомянутых выше пяти вертикальных профилях по карбонному пласту Fire Clay [552] содержание Yb в золе секционных проб составляет 5–33 г/т. Аномальные значения зафиксированы в контактных секциях: в прикровлевой (54 г/т), припочвенной (43) и под тонштейном (37–72). Концентратором Yb оказался обнаруженный в двух профилях аутигенный монацит, заполняющий трещинки в глинистом веществе и клеточные полости в витрене [552]. В стратиграфическом аналоге данного пласта – в пласте Dean, ЮВ Кентукки, опробованном на мощность 112.5 см шестью секциями (отвечающими петрографическим пачкам) содержится в среднем Yb 14 г/т золы. Наибольшее содержание отмечено в третьей сверху пачке (23 см) с самой низкой зольностью (2.41 %) – 33 г/т золы.

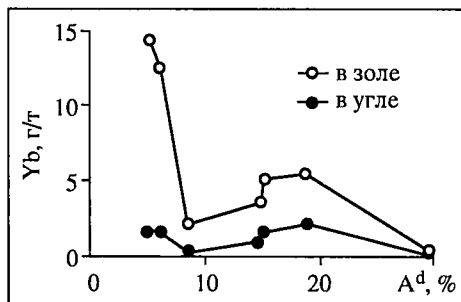


Рис. 20. Иттербий в бурых углях Vermillion Creek (составлено по данным Дж. Хатча, 1987 г. [535])

2.9.8. ВОПРОСЫ ГЕНЕЗИСА

Как показал В.В. Середин [249], угли, обогащенные иттербием, относятся к так называемому Н-типу распределения РЗЭ (см. в общем очерке) с пониженной величиной отношения La/Yb . Можно выделить два варианта обогащения: с терригенным и вулканогенным источниками Y и Yb. В частности, вулканогенный источник иттербия может предполагаться для углей Кентукки и Греции.

Несомненно вулканогенную природу имеют накопления иттербия в двух пластах штата Кентукки – Fire Clay (с прослоем тонштейна-флинт-клея) и Dean, где такого прослоя нет, но он как бы «подразумевается»: очевидно, уголь содержит здесь рассеянную пирокластику. Поскольку в самом тонштейне из пласта Fire Clay иттербия содержится существенно меньше, чем в прилегающем угле, то очевидно, что тонштейн послужил источником Yb (как и других REE, Y, а также U, Th и Zr) для соседнего угля [552].

Несколько повышенные содержания Yb в золах неогеновых лигнитов бассейна Иоаннина в СЗ Греции [490, р. 125], вероятно, можно связывать с присутствием кислой пирокластики.

2.9.9. ПОВЕДЕНИЕ Yb ПРИ СЖИГАНИИ УГЛЕЙ

Данных о распределении Yb между продуктами сжигания угля пока еще слишком мало. Однако поскольку иттербий является типичным литофилом и не образует летучих соединений, можно предполагать, что он не должен накапливаться в зольных уносах. Вместе с тем, довольно явственная его углефильность (обязанная присутствию формы Yb_{org}), вероятно, может приводить к некоторому обогащению иттербием зольных уносов.

Например, в технологической цепочке энергоблока № 3, где сжигают малозольные и низкосернистые угли центральных Аппалачей ($A^d = 9.1 \%$, $S = 0.72 \%$), Yb распределен следующим образом, г/т:

11 (зола исходного угля) → 8.3 (золашлаки – bottom ash) → 10.0 (грубая фракция уносов) → 9.3 (тонкая фракция уносов) [339, р. 35].

Судя по этим данным, Yb почти не дифференцируется в отходах сжигания.

По нашим данным (Остащенко, Юдович, 1997 г.) на воркутинской ТЭЦ-2, сжигающей каменные угли Печорского бассейна, Yb следующим образом распределен между золошлаками (25 проб) и уносами (25 проб): золошлаки – 4.0, уносы – 4.3 г/т. Таким образом, воркутинские уносы также практически не концентрируют Yb.

Зольный и сернистый суббитуминозный уголь в СВ Испании содержит 1.1 г/т Yb [636, р. 412]. При сжигании на 1050 МВт ТЭС, Yb следующим образом распределяется в зольных отходах, г/т и % от исходного содержания в угле⁵⁵: 4.6 (золошлак, 39 %) → 4.8 (уносы, 61 %). В пределах погрешностей анализа содержания иттербия не различаются, что говорит об отсутствии фракционирования элемента в продуктах сжигания.

Во фракции зольного уноса 100–200 мкм на ТЭС Bull Run (штат Теннесси, США) было установлено селективное накопление Yb в стекловатой фазе [565], г/т:

⁵⁵ Цифры приблизительные, так как сняты нами с графика [636, р. 412].

| | |
|--|---|
| Стекловатая фаза (экстракция 1 % HF) | 4 |
| Муллит-кварцевый остаток экстракции | 0 |
| Магнитная фракция (экстракция HCl) | 0 |

Такое распределение объясняется, очевидно, некогерентностью иттербия: коэффициент распределения Yb между кристаллической муллитовой фазой и расплавом существенно меньше единицы: $K_r^{Yb} = (Yb)_{ТВ} / (Yb)_{ж} \ll 1$.

2.9.10. ВЫВОДЫ

1. Кларк Yb в углях составляет 1.0 г/т (уголь) и 5–7 г/т (зола). При среднем содержании в золе 6.1 г/т, Yb аттестуется как углефильный элемент, более углефильный, нежели иттрий. Поэтому отношение Yb/Y в углях (0.12) выше, чем в осадочных породах (0.07). Особенно высоких значений (до 0.5–1.0) это отношение достигает в угольных включениях – мощных концентраторах иттрия и иттербия.

2. На фоне околосларковых содержаний Yb выделяются некоторые угли (в особенности неогеновые бурые угли Приморья), где содержания Yb повышены в 2–3 раза (а иногда и в 10–30 раз) против кларка.

3. Имеются некоторые данные (по Кузбассу), свидетельствующие о возможном выносе Yb в процессе угольного метаморфизма.

4. Как и для его геохимического аналога иттрия, благоприятным фактором накопления Yb в углях мог быть парагенезис угленосных и бокситоносных формаций, а также поступление в торфяники или в бурые угли растворенного иттербия в термальных растворах, а также и в холодных минерализованных углекислых водах [249, 738].

5. При сжигании углей на ТЭС заметной дифференциации иттербия не происходит.

2.10. ГАЛЛИЙ

Галлий в углях был косвенно открыт по его мощным накоплениям в уносах газового завода в Норвиче, работавшего на углях Южного Йоркшира, Англия [719]. Вскоре после этого Гольдшмидт нашел Ga и в самих углях: по анализам 27 зол углей Нижней Силезии содержание Ga составило $\sim 10^{-2}$ % [511]. Большую известность получила также работа Г. Моргана и Г. Дэвиса, опубликовавших цифры фантастических концентраций Ga в уносах английских газовых заводов – до 1.58 % Ga [666], что на 4 порядка превышает его кларк в литосфере. Вслед за этим нашли много Ga и в уносах от сжигания австралийских углей – до 600 г/т [410]. В послевоенные годы крупный вклад в геохимию Ga в углях был внесен Гр. Ескенази, давшей развернутую концепцию поведения Ga в процессе углеобразования [82].

Поскольку угли представляют собой перспективный сырьевой источник Ga, содержания Ga в углях изучены сравнительно хорошо.

Полностью или частично Ga в углях посвящены работы по углям Англии [368, 436, 666, 706, 719], Болгарии [20, 82, 441], Венгрии [774], Германии [511], Индии [494, 673], Испании [349], Италии [362], Китая [836], Новой Зеландии [745], Польши [616, 730, 809–812], Румынии [622], Чехии [373], Японии [573], а также России [30, 56, 62, 67, 99, 186, 213–215, 232, 234, 260] и Украины [206, 220].

2.10.1. ОСОБЕННОСТИ ГЕОХИМИИ ГАЛЛИЯ В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА

Галлий относят к числу малоподвижных элементов в зоне гипергенеза [196], хотя в болотных средах он подвижнее, чем его геохимический аналог алюминий [166]. В поверхностных и грунтовых водах содержания Ga очень низкие, всего 0.27 мкг/л [99]. В болотных водах умеренно-влажного климата (средняя минерализация 89.5 мг/л и pH 5.7) среднее содержание (кларк) галлия по оценке С.Л. Шварцева составляет 0.2 мкг/л [296, с. 109].

Предполагают способность Ga мигрировать в виде комплексных анионов с F и O, комплексов с гумусовыми кислотами и в виде комплексных хлоридов натрия $\text{Na}[\text{GaCl}_4]$ и $\text{Na}_3[\text{GaCl}_6]$. Максимальные концентрации, достигающие 1–2 мг/л, отмечали в кислых рудничных водах медноколчеданных месторождений [99, 292]. Еще Гольдшмидт указывал на повышенные содержания Ga в кислых термальных водах; по данным японских исследований, в некоторых горячих источниках находили до 2.5 мг/л Ga [99]. По другим данным, в кислых сульфатных гидротермах находили до 0.02–0.05 мг/кг Ga, а в хлоридных – до 0.07. В слабокислых и щелочных термах (в том числе углекислотных) содержания Ga могут составлять 0.01–0.03 мг/кг [18].

Биофильность Ga считают невысокой, за среднее содержание в золах наземных растений принимают 50 г/т [267]. Однако в сухом тотальном планктоне содержится 0.18 г/т Ga, что дает высокий КБП – $6 \cdot 10^3$ [330, с. 11]. В черных сланцах содержится 17 г/т Ga [330, с. 50], в почвах – столько же [768, р. 185]. Известно, что древесины относительно других частей растений обогащены галлием. Возможно, отчасти и в этом заключается причина нередко отмечавшегося его накопления в ксилитах из бурых углей ФРГ, витренов и ксиленов из бурых углей Болгарии.

Взаимодействие Ga с гумусовым ОБ

Возможность связывания Ga гумусовым ОБ была доказана экспериментально [82]. Из кислого раствора хлорида Ga с концентрацией 100 мг/л происходило поглощение его на витрене из бурого угля до концентрации 0.28 % (1.40 мг/0.5 г). Значительно сильнее он поглощался торфом при pH 6.5. При исходных концентрациях Ga в растворе 0.4–2 г/л, концентрация в сорбенте доходила до 3.9–4.2 %. Сорбция была оптимальной в интервале pH 2.0–6.5, в более щелочной среде развивалась десорбция. При осаждении гуминовых кислот происходило извлечение Ga из раствора в осадок. В итоге был сделан вывод, что поглощение Ga торфом, гуминовыми кислотами и витреном имеет характер хемосорбции.

Этот вопрос в дальнейшем изучался также В.М. Ратынским и Ю.Н. Жаровым, которые сравнивали поглощение Ga гуминовыми кислотами бурых углей, как в нативном виде, так и с замаскированными функциональными группами. Оказалось, что сорбционная способность ГК к Ga резко снижалась после блокировки карбоксильных, и менее резко – фенольных групп. Таким образом, подтвердилась хемосорбционная природа процесса, причем предполагалась хелатная форма соединения Ga–ОБ.

Кроме гуматов и хелатов Ga, в углях может также присутствовать такая экзотическая форма $\text{Ga}_{\text{орг}}$, как Ga-порфирины C_{27} – C_{32} , обнаруженные в конце 1970-х гг. [368, 369]. Они, очевидно, формируются в диагенезе в результате металлизации тетрапиррольного кольца – реликтовой структуры

хлорофилла [367]. Максимальное содержание Ga-порфиринов в пенсильванских каменных углях США составило 0.25 г/т, в польском каменном угле из Верхнесилезского бассейна – 0.67. В витрене их несколько больше (0.96 г/т), и он является носителем Ga-порфиринов в данных углях. Понятно, что вклад этой формы Ga_{орг} в валовое содержание галлия в угле пренебрежимо мал⁵⁶.

Галлий в торфах

Вследствие дополнительной сорбции галлия из растворов, в торфах оказывается больше Ga, чем в растениях-торфообразователях – соответственно 2.2 и 0.03 г/т сухого вещества [231], или по другим данным (торфы Европейской России), – около 25 и 5 г/т золы [139]. В торфах бывшего СССР содержится в среднем 2.8 г/т Ga [302, с. 125]. В торфах юга Западной Сибири, в среднем по 1950 анализам, Ga содержится 2.0 г/т [160]. В греческом межгорном торфянике Филиппи содержания Ga составляют 5.5–23.5 г/т золы [584, р. 1479], при средней зольности 34.3 % это дает в среднем 17.4 г/т золы Ga.

2.10.2. ОЦЕНКИ УГОЛЬНЫХ КЛАРКОВ

Вычисленные в 1985 г. кларки Ga в углях составляют 7 ± 1 и 7 ± 1 , а для зол 36 ± 4 и 51 ± 5 г/т соответственно для бурых и каменных углей [331, с. 59]. Таким образом, в пределах точности оценок, бурые угли не отличались от каменных по среднему содержанию Ga, а золы каменных углей были заметно богаче зол бурых.

Большинство оценок средних содержаний Ga для крупных территорий находится на уровне мировых кларков. Например, среднее для углей США – 5.7 г/т [470], для Австралии около 5 [768, р. 185], для Болгарии несколько выше – 7.8 [82]. Фоновое содержание галлия в углях бывшего СССР В.Р. Клер оценивал цифрой 10 г/т (скорее всего завышенная оценка), «локально-высокое» – 20–30 и предельное – 100? (что означает «малодостоверные данные» [117, с. 68]. По данным 2440 анализов ближе не охарактеризованных китайских углей, фоновые содержания Ga находятся в интервале от 1 до 20 г/т, при среднем арифметическом 9 г/т [557, р. 45].

В 12 угольных месторождениях Японии (271 секционная проба по 83 вертикальным профилям), содержания Ga отличаются сравнительно небольшой дисперсией (2.7–12.5 г/т) с широкой модой в интервале 2–6 г/т, но битуминозные угли в среднем заметно богаче суббитуминозных и лигнитов: 9.4 г/т против 5.1 [570].

2.10.3. НОВЫЕ ОЦЕНКИ

Новый расчет кларков Ga, выполненный М.П. Кетрис в 2004 г., показал, что подключение к оценке большого количества новых анализов по ранее слабо изученным (или вовсе не изученным) углям привело к следующим результатам (рис. 21):

⁵⁶ Молекулярная масса Ga-порфирина из польского угля составляет ~ 400 000. Если приять, что в молекулу Ga-порфирина входит один атом Ga (ат. вес ~ 69.7), то содержание Ga в порфирине составит всего лишь ~ 0.017 %. В пересчете на уголь это дает ничтожную величину – около 0.001 г/т.

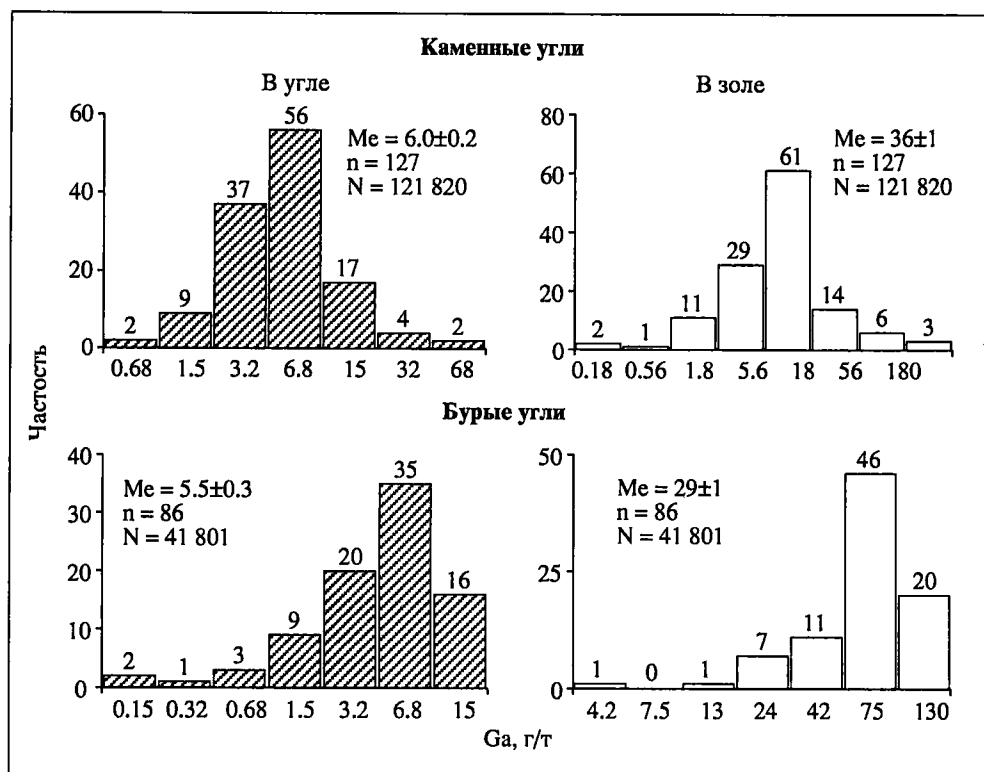


Рис. 21. Частотное распределение Ga в углях мира.
N – число анализов, n – число выборок, Me – медианное содержание

бурые угли (86 выборок, около 41.8 тыс. анализов): 5.5 ± 0.3 (уголь) и 29 ± 1 (зола);

каменные угли (127 выборок, около 122 тыс. анализов): 6.0 ± 0.2 (уголь) и 36 ± 1 (зола).

Таким образом, кларк Ga в бурых углях значительно понизился ($7 \pm 1 \Rightarrow 5.5 \pm 0.3$ г/т), а в каменных – также уменьшился, но менее заметно ($7 \pm 1 \Rightarrow 6.1 \pm 0.2$). Понизился и средний зольный кларк ($43 \Rightarrow 32$). Судя по этим данным, каменные угли в среднем несколько богаче галлием, чем бурые. Несмотря на солидный объем выборочной совокупности, сильно левоасимметричный вид графика для бурых углей подсказывает, что эта оценка кларка галлия еще может измениться (вероятно, несколько повыситься?)

Коэффициент углефилльности Ga

В известной лекции В. Гольдшмидт⁵⁷ определил коэффициент обогащения Ga «богатых» зол углей (со средним содержанием Ga 100 г/т), равный 7 – в сравнении с кларком земной коры, который принимался равным 15 г/т [505]. Теперь очевидно, что эта первая оценка коэффициента углефилльно-

⁵⁷ Подробнее об этом см. разд. 2.2. «Скандий», с. 100.

сти Ga была в 3–4 раза завышена. Принимая кларк Ga в осадочных породах 12 г/т [68] и общий зольный кларк 33, получим значение зольного КК Ga (коэффициента углефилльности) равное $33/12 = 2.7$. Таким образом, на уровне мировых угольных кларков галлий аттестуется как элемент средней углефилльности.

Имеется также несколько оценок *региональной углефилльности* галлия. Так, по обобщенным М.Я. Шпиртом данным, при фракционировании углей бывшего СССР приведенные концентрации Ga в высокзольной (> 1.5 г/см³) и низкзольной (< 1.7 г/см³) фракциях колебались в пределах 0.7–1.5 и 0.3–1 соответственно, в золе низкзольной фракции от 0.8 до 1.7, а доля Ga, вносимая в уголь высокзольной фракцией, находится в пределах от 2 до 72 % [302, с. 189]. Эти данные характеризуют галлий как элемент умеренной углефилльности. И.В. Китаев вычислил зольные КК галлия для каменных и бурых углей российского Дальнего Востока [110]. В бурых углях углефилльность галлия несколько выше, но в целом она в этих углях очень низкая:

| | |
|---|----------|
| Каменные угли ($n = 203$, $A^d = 28.7$ %, $Ga = 29$ г/т)..... | КК = 1.2 |
| Бурые угли ($n = 138$, $A^d = 22.8$ %, $Ga = 23$ г/т)..... | КК = 1.0 |

Среднее содержание Ga в золах карбоновых и пермских углей Минусинского бассейна (351 анализ) составляет 21 г/т, а во вмещающих породах (112 анализов) – 12.9 [9]. Расчет коэффициента углефилльности дает значение 1.6. Таким образом, для Минусинских углей Ga – умеренно углефилльный элемент.

2.10.4. ГАЛЛИЕНОСНЫЕ УГЛИ

Имеются угольные месторождения и даже целые бассейны, обогащенные галлием в 2–3 раза против кларка. Например, обогащены галлием угли Китая; среднее геометрическое содержание Ga в 21 китайском угле составляет 31 (1.9–198) г/т [723].

Россия: разные угли

Согласно российскому нормативу 1996 г., в качестве «минимального содержания, определяющего возможную промышленную значимость товарных энергетических углей», принято содержание Ga 20 г/т угля и 100 г/т золы [89, с. 14]. Ранее среди российских углей уже были известны галлиеносные: например, среди бурых – триасовые угли Челябинского [4, 116, 233], палеогеновые Угловского и визейские Подмосковского бассейнов [116], а среди каменных – угли бассейнов Таймырского и Кизеловского [233], Тыминского [112], Минусинского [116, 233] и некоторые другие.

Таймырский бассейн: пермские каменные угли. По данным томских геологов, в углях отмечали содержание Ga до 30 г/т [59].

Канско-Ачинский бассейн: юрские бурые угли. При среднем содержании Ga в углях бородинской (верхнеитатской) подбиты Канско-Ачинского бассейна 1.0 г/т, аномальные содержания достигают 20 г/т [278, с. 84].

Минусинский бассейн: карбоновые и пермские каменные угли. По данным 351 анализа на фоне в целом нижекларковых содержаний галлия, выявлена аномалия 30 г/т или 375 г/т в пересчете на золу; она зафиксирована в пласте Двухаршинный на Черногорском месторождении [9].

Дальний Восток – бурые и молодые каменные угли. В нижнемеловых длиннопламенных углях Ильичевского месторождения (Раздольненский бассейн), обогащенных резинитовым микрокомпонентом, среднее содержание Ga составляет 22 г/т, а по отдельным пробам достигает 60 [202, с. 50]. С учетом средней зольности углей 25 %, в пересчете на золу получим 88 г/т галлия, что существенно выше зольного кларка этого элемента и в 7 раз превышает кларк галлия в осадочных породах. На Сергеевском месторождении (Амуру-Зейский район) «в разобитенных по площади пробах» миоценовых бурых углей отмечены «повышенные концентрации ... галлия», которые, как полагают, «промышленного интереса ... не представляют» [201, с. 326]. В том же угленосном районе, в миоценовых бурых углях Тыгдинского месторождения «по отдельным пробам отмечаются повышенные концентрации ... галлия» [201, с. 341]. Дополнительной информации не приведено. Наиболее интересно по галлию Реттиховское месторождение, в котором содержание Ga составляет 30–100 г/т угля и 100–500 г/т золы [739]. В миоценовых германиеносных углях Раковского месторождения содержание Ga достигает 30–65 г/т угля и 100–300 г/т золы [245, с. 505].

Венгрия: юрские каменные угли

Если верить опубликованным данным, то в золе углей Печского месторождения (бассейн Мечек) содержание Ga достигает 1000 г/т [413].

Польша: карбоновые каменные угли

Целая серия аномалий галлия была отмечена в углях основных польских бассейнов [569, 809–812]. Подробнее о детально изученной галлиеносности польских углей будет сказано ниже (см. разд. 2.10.6, рис. 22).

Германия: карбоновые каменные угли

В золе углей Рура (верхи вестфала-А) содержания Ga достигают 150–170 г/т [806], аномалии галлия отмечались и в каменных углях Восточной Германии [631].

Болгария: разные угли

Несколько месторождений галлиеносных углей было описано Гр. Ескенази, в ее капитальной статье по галлию [82] – может быть, лучшей работе, сделанной в геохимии углей по этому элементу. Например, в золе олигоценовых углей месторождения Волче Поле содержание Ga достигает 350 г/т.

Португалия: палеогеновые лигниты

Если верить очень грубым старым анализам, в золе лигнитов отмечались высокие содержания галлия – до 0.1 % [423].

Египет: визейские угли Синай

В четырех мелких проявлениях высокзолых углей и углистых сланцев на Синайском п-ове, в среднем по 12 образцам определено Ga 173 г/т золы. Максимальное содержание достигает 500 (!) г/т золы и зафиксировано в проявлении Abu Hamata (образец с зольностью 47 %; в нем же отмечено аномальное содержание Mn) [497].

Китай: верхнепермские каменные угли

На западе провинции Гуйчжоу среднегеометрическое содержание Ga в углях повышено и составляет 8.4 г/т с аномалиями до 100 г/т [417]. В частности, на месторождении Zhijin пласт № 9 мощнос-

тью 0.91 м со средней зольностью 35.02 % был охарактеризован 15 сред- непластовыми бороздовыми пробами, выявившими аномалию Ga – в среднем 32 г/т [415].

В сернистых углях автономного района Guangxi в южном Китае среднее содержание Ga составляет 39 г/т. Максимальное содержание – 62 и 360 г/т в пересчете на золу⁵⁸ – отмечено в шахте Suhe, в пласте № 4 мощностью 1.3 м, в его средней секции длиной 0.7 м, с зольностью 17.2 % и $S_{\text{общ}}$ 5.5 % [832].

Индия: палеогеновые бурые угли

В эоценовых углях СВ Индии (штат Meghalaya) в пробе по пласту II мощностью 1.3 м с зольностью 21.6 % обнаружено 63 г/т золы Ga [671].

Новая Зеландия: палеогеновые бурые угли

В верхнеэоценовых углях Южного острова (район Буллер) отмечались аномальные содержания Ga, достигающие 60 г/т угля [745].

США: карбоновые каменные угли

Высокие содержания Ga известны для зол углей Западной Вирджинии [538]. В тонком пласте Амос (СЗ Кентукки) фоновое содержание Ga по данным девяти анализов околосларковое, 1–8 г/т. Однако вследствие весьма низкой зольности угля, пересчет на золу дает в шести пробах мощные аномалии в диапазоне 140–500 г/т. Максимальное содержание зафиксировано в припочвенной секции длиной 8.2 см, с зольностью 1.50 % [554, р. 39–40].

Канада: разные угли

В высокосернистых канадских среднекарбоновых угольных пластах Kimberly (бассейн Cumberland в районе залива Chignecto), которые разрабатывались еще в начале 17-го века, содержания Ga достигают 162 г/т золы. Максимальное значение зафиксировано в угле с зольностью 19.70 % и содержанием $S_{\text{общ}} = 9.05$ % [548]. При фоновых содержаниях Ga в золе нижнемеловых углей формации Mattagami (Северное Онтарио) в интервале 10–100 г/т, аномальное составляет 230 [621].

2.10.5. УГОЛЬНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ

Многие угольные включения богаты галлием. Таковы, в частности, включения в нижнем мелу Ленского бассейна и в верхней перми Печорского бассейна [310], в нижней юре Казахстана [2], в нижнемеловых и палеогеновых отложениях Болгарии [82], в мезозое Восточной Германии [631], в верхнем мелу Чехословакии [33]. В среднем по 10 выборкам (1160 анализов) золы угольных включений содержат 220 ± 82 г/т Ga [311, с. 106], что 7 раз выше зольного кларка Ga для углей в пластах. Например, в золе углефицированного ствола, сложенного витреном ($A^d = 6$ %) и захороненного в нижнемеловых дельтовых песках на р. Чаакыйя (Приякутский район Ленского угленосного бассейна), Ga содержится 1250 г/т [310]. Сравнение содержания Ga в золе включения витренизированной древесины (обломок ствола, 3.5×0.15 м) с геохимическим фоном Ga во вмещающих олигоценовых туфах (д. Тополово, Восточные Родопы, Болгария) [456] позволяет вычислить зольный КК:

| | |
|---|---------|
| Зола включения (3 пробы со средней зольностью 20.3 %) | 279 г/т |
| Вмещающий туф | 7.2 г/т |
| Зольный КК | 39 |

⁵⁸ Наш пересчет.

Таким образом, в данном случае зольный КК Ga в 14 раз выше кларкового зольного КК (коэффициента углефилльности).

Однако в золе лигнитизированной древесины, захороненной в плиоценовых галечниках вскрыши Павловского буроугольного месторождения в Приморье, в среднем по анализам 12 образцов определено 15 г/т Ga, максимальное содержание достигает всего лишь 20 [254]. Поскольку эти цифры намного ниже, чем в углефицированной древесине (витренах), это может указывать, на наш взгляд, на незавершенный процесс сорбции галлия захороненной древесиной.

2.10.6. ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ

Сравнительно высокий кларк Ga в глинах, составляющий 18–20 г/т, где он изоморфно замещает Al в силикатах, требует обязательного присутствия в углях заметного количества кластогенной минеральной формы галлия – Ga_{мин}. Поэтому чем выше терригенная зольность углей, тем больше должен быть и вклад формы Ga_{мин} в валовое содержание галлия. Кроме того, многочисленные факты сильных накоплений Ga в золах углей требуют присутствия в них формы Ga_{орг}, по крайней мере в начальный период углеобразования. Поэтому все исследователи, изучавшие Ga в углях, отмечали двойственность его распределения – присутствие как в минеральном, так и в органическом веществе угля. Соотношение этих форм изменчиво в зависимости от таких факторов, как зольность и петрографический состав углей, а также ряда других, менее изученных. Поэтому для одних углей отмечали либо четкое доминирование Ga_{орг} [2, 62, 167, 168, 170, 213, 333, 335, 371, 494, 545, 631, 683, 687, 722, 840], либо доминирование Ga_{мин}, либо соизмеримые вклады обеих форм Ga [30, 62, 103, 108, 137, 152, 168, 211, 212, 216, 259, 260, 307, 335, 373, 436, 494, 495, 498, 569, 571, 615, 702, 809, 810].

Соотношение виртуальных фракций или модальных форм

Имеющиеся данные показывают, что соотношение виртуальных (генетических) фракций галлия – кластогенной (Ga_{класт}) и сорбционной (Ga_{сорб}) или модальных форм нахождения – минеральной (Ga_{мин}) и органической (Ga_{орг}) весьма изменчиво для разных углей.

Например, по нашим данным, в визейских углях Южного Тимана в ряду нарастающей зольности «угли → углистые аргиллиты → слабоуглистые аргиллиты» содержания Ga (г/т) в породе отчетливо нарастают (11 → 16 → 21), а в золах – слабо убывают (27 → 27 → 21). Это типичная картина для элементов со сложной формой нахождения. Незначительная степень обогащения зол углей по сравнению со слабоуглистыми породами показывает, что вклад Ga_{сорб} здесь невелик, но все же имеется – иначе обогащения вообще бы не наблюдалось.

Даже близкие по составу и генезису угли могут обладать неодинаковым распределением галлия. В миоценовых бурых углях Беганьского месторождения (Западная Украина) при содержаниях Ga в золах фракций 6–18 г/т, максимум приходится на самую тяжелую (> 2.0 г/см³). Аналогична картина и для плиоценовых углей (Ga 8–15 г/т золы). Таким образом, эти угли весьма бедны галлием. Однако распределение Ga в них оказывается различным: первые фракции < 1.8 г/см³ несут около 50 % всего Ga, а вторые – около 65 % [259]. Таким образом, в плиоценовых углях Ga выступает как более углефилльный элемент, здесь на виртуальную фракцию Ga_{сорб} приходится, по-видимому, 20–30 % всего Ga.

Весьма показательно изменение соотношения виртуальных фракций галлия в пермских углях Воркутского месторождения (Печорский бассейн, Россия). В пласте i_4 , образовавшемся в более щелочных и окислительных обстановках евтрофного торфяника, концентрации $Ga_{\text{сорб}}$ и $Ga_{\text{тер}}$ относятся как $\sim 1:4.6$, а в пласте Мощный, сформированном в более кислой среде олиготрофного торфяника, как $1:2.2$. Пороговая зольность для фракции $Ga_{\text{сорб}}$ составляет около 42 %, при более высокой зольности эта фракция сходит на нет [225].

В нижнемеловых германиеносных углях Тарбагатайского месторождения (Западное Забайкалье) по шести пробам содержания Ga составляют от < 2 до 11 г/т угля. Сложное распределение Ga по фракциям и повышенное содержание в углестом аргиллите (35 г/т) [200, с. 408–409] указывает на присутствие форм $Ga_{\text{орг}}$ и $Ga_{\text{мин}}$ с вероятным доминированием последней.

При фракционировании миоценовых углей Павловского месторождения на Дальнем Востоке России было обнаружено обогащение галлием не только более плотных фракций, но и их зол [216]. При исходном содержании в золе 34.5 г/т Ga, его содержание плавно нарастало от 28 (фракция < 1.20 г/см³ с зольностью 7.85 %) до 42 (фракция > 1.34 г/см³ с зольностью 8.95 %). Если экстраполировать эти данные до нулевого содержания глинистой примеси (количество которой определялось под микроскопом), то зола угля все еще должна содержать около 10 г/т Ga, очевидно, это фракция $Ga_{\text{орг}}$. Таким образом, в этом угле соотношение концентраций фракций $Ga_{\text{орг}}:Ga_{\text{мин}}$ составляет 1:4, поэтому сорбционная зола выступает как разбавитель терригенной золы – весьма необычный случай!

Со ссылкой на В.К. Беляева и др. (1991 г.), сообщают, что в бурых юрских углях Канско-Ачинского бассейна 26–30 % всего галлия связано с угольным ОВ [291, с. 38]. Для углей двух разрезов Кузбасса этот показатель составляет 60 % [291, с. 40].

И.В. Китаев изучал связи в координатах « A^d , % – Ga, г/т угля» и « A^d , % – Ga, г/т золы» на дальневосточных месторождениях углей [111, с. 52–63]: каменных мезозойских (K_1, J_3-K_1) Партизанского и Буреинского бассейнов (Ургальское месторождение) и бурых палеогеновых – Артемовского и Шкотовского. Средняя зольность углей Партизанского и Ургальского, Артемовского и Шкотовского месторождений составляет 33.0 и 33.0 %, 24.6 и 17.7 %, а среднее содержание Ga – 35 и 26, 57 и 31 г/т золы соответственно. На приведенных в [111] графиках видно, что с ростом зольности содержания Ga в угле растут либо нелинейно и довольно слабо (каменные угли и Артемовское месторождение), либо почти линейно (Шкотовское). В золе же либо не видно связи (Ургальское), либо наблюдается рост, сильно осложненный промежуточными максимумами на углях средnezольных (A^d 15–25 %, Артемовское месторождение) или высокzольных ~ 47 % (Партизанское), либо на тех и других ($A^d \sim 17$ и ~ 35 %, Шкотовское), причем первый максимум здесь абсолютный.

Эта сложная картина означает: а) в углях присутствуют обе генетические фракции галлия – $Ga_{\text{клас}}$ и $Ga_{\text{сорб}}$ с преобладанием первой; б) обе фракции скорее всего представлены не одной, а двумя формами каждая: первая в составе глинистого вещества и полевых шпатов, вторая – в составе органического и глинистого вещества.

В каменных углях верхнеэоценового месторождения Сухострел (ЮЗ Болгария) содержится в среднем по 53 анализам 8.4 г/т Ga [127,

с. 84], при этом содержание его в угле по мере зольности растет, а в золе не меняется, г/т:

| | | | | |
|--|-----|-----|------|------|
| Средняя зольность по интервалам, % | 15 | 25 | 35 | 45 |
| Уголь ⁵⁹ | 4.5 | 7.5 | 10.5 | 13.5 |
| Зола | 30 | 30 | 30 | 30 |

Согласно одной из моделей Рязанова–Юдовича [227], такая картина отвечает некоторому соотношению фракций $Ga_{сорб}$ и $Ga_{клас}$, когда сумма их остается постоянной.

В двух энергетических углях Австралии и США было полуколичественно оценено фазовое распределение галлия между ОВ и МВ, а также по минералам МВ⁶⁰ [715]. В австралийском угле резко доминирует минеральный галлий (81 %), практически нацело входящий в глинистое вещество, тогда как в иллинойском угле доли $Ga_{мин}$ и $Ga_{орг}$ примерно одинаковые (47 и 53 %).

В двух пластах Южного Уэlsa, разделенных вертикальным интервалом 150–300 футов (и несколько различающихся по степени метаморфизма) – в Девятифутовом (Nine Feet) мощностью 2.1–3.0 м и Шестифутовом (Six Feet) – были определены содержания Ga в легкой и тяжелой фракциях, а также вклады этих фракций в общую золу угля (табл. 59).

Таблица 59

Содержание Ga в золах легкой и тяжелой фракций углей Южного Уэlsa (взято у М. Дэвиса и Т. Блоксэма, 1974 г. [421, р. 234])

| Фракция | Выход фракций, % от угля* | Содержание Ga в золе, г/т |
|---------------------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Пласт Девятифутовый, зольность 5.34 % | | |
| Легкая | 70 | 50 |
| Тяжелая | 30 | 20 |
| Пласт Шестифутовый, зольность 4.7 % | | |
| Легкая | 77 | 51 |
| Тяжелая | 23 | 20 |

* Вычислено нами по долям от зольности, вносимым фракциями: 3.6 и 1.1 % для Шестифутового и 3.73 и 1.65 % для Девятифутового.

Такое распределение указывает на заметный вклад формы $Ga_{мин}$, хотя и при доминировании формы $Ga_{орг}$.

В товарных каменных углях и антрацитах Бельгии [365, р. 148], сгруппированных нами по их назначению в ряд нарастающей зольности, содержание Ga также изменяется нелинейно: в малозольных углях оно стабильно и не зависит от зольности, а в многозольных по мере роста зольности резко увеличивается. В то же время золы тех и других углей в 2–3 раза обогащены галлием по сравнению с кларком глинистых пород, что с очевидностью указывает на вклад генетического класса $Ga_{сорб}$ либо в форме $Ga_{орг}$, либо в форме $Ga_{мин}$ (скорее всего, обоих).

В табл. 60 приведены оценки «organic affinity» Ga для каменных углей из четырех угольных пластов США, полученные с помощью кри-

⁵⁹ Наш пересчет с золы на уголь.

⁶⁰ Подробнее об этих углях см. разд. 1.1. «Литий», с. 17–18.

Таблица 60

Оценки величины «organic affinity» галлия
(доли формы $Ga_{орг}$ в валовом содержании галлия в углях)
(составлено по данным Ф. Фине и др., 1979 г. [466, р. 37–40])

| Пласт | LTA*, % | Ga, г/т угля | $Ga_{орг}$, % |
|--------------------------------------|---------|--------------|----------------|
| Herrin No. 6, Иллинойс | 20.37 | 2.4 | 15 |
| Pittsburgh No. 8, Западная Вирджиния | 12.87 | 2.6 | 79 |
| Blue Creek, Алабама | 12.67 | 6.3 | 64 |
| Rosebud, Монтана | 14.49 | 3.3 | 76 |

* Низкотемпературная зола.

вой обогатимости. Видно, что на долю $Ga_{орг}$ приходится 15–79 % от его валового содержания в изученных каменных углях с минимумом в наиболее зольном угле.

Доминирование минеральной формы

Обычно такой вывод делают на основании сильной корреляции содержания галлия с зольностью или с каким-либо золообразующим элементом, по накоплению Ga в тяжелых фракциях углей или на основании каких-то иных косвенных данных.

Например, в Минусинских углях установлена значимая корреляция Ga с Li, Be, V и Ti, «что указывает на его накопление в глинисто-слюдистых минералах и хлорите» [9, с. 153].

В жидких продуктах каталитической гидрогенизации углей по методу ИГИ (давление ~ 10 Мпа, $T \sim 420\text{--}440^\circ\text{C}$, расход водорода 1.5–2.7 % на массу угля) содержание Ga получалось на порядок ниже, чем в твердом остатке (шламе) и было примерно соизмеримо с содержанием Ga в нефтях [291, с. 34]. Эти данные можно трактовать как свидетельство присутствия в углях некоторой доли формы $Ga_{орг}$ (которая и переходит в жидкую фазу), однако эта доля значительно меньше доли алюмосиликатной формы $Ga_{мин}$.

В мощном пласте неогеновых сернистых лигнитов Центральной Анатолии (Турция, р-н Бейпазари) установлена корреляция Ga–Al, указывающая на преобладание силикатной (цеолитовой) формы Ga [716].

Статистическая обработка анализов 24 проб типовых углей, представляющих основные бассейны Великобритании, показала, что главным носителем галлия является иллит [757].

Суббитуминозный испанский уголь с зольностью 26.5 % содержит 10 г/т Ga. Путем статистической обработки данных минералогических и химических анализов плотностных фракций был сделан вывод, что все 100 % галлия здесь содержатся в алюмосиликатах [714, р. 336].

По данным Я. Видавской-Кузьмиерской, изучавшей распределение галлия по плотностным фракциям польских каменных углей [810], максимальное содержание Ga неизменно фиксируется в тяжелых высокозольных фракциях. Например, фракция $> 1.8 \text{ г/см}^3$ из прикровлевой пачки блестящего угля пласта 327 (шахта им. Ленина) при зольности 82.7 % содержала Ga_2O_3 214.9 г/т золы (или 159 г/т Ga). Судя по приведенным данным химического анализа золы, эта глинистая порода содержит ~ 38 % гидрослюды, ~ 50 % каолинита и до 10 % пирита.

Еще больше галлия (215 г/т золы) во фракции $> 1.8 \text{ г/см}^3$ с зольностью 63.4 %, выделенной из матового угля. При этом Ga на 60–100 % извлекается из зол последовательной обработкой их водой, 10 % и 20 % HCl. Замечателен скачок в содержании Ga при переходе от фракции с плотностью 1.6–1.8 г/см³ к фракции $> 1.8 \text{ г/см}^3$. При том, что зольность фракций увеличивается в 2.5 раза (22.94 \rightarrow 57.13 %), содержание Ga подскакивает в 3.7 раза (21 \rightarrow 78 г/т). Таким образом, углистые породы непропорционально обогащены галлием относительно своей зольности.

Аналогичное явление мы отмечаем и в бурых углях нижнеплиоценового месторождения Елхово (Болгария). По данным анализов 72 керновых проб из трех пластов, средние содержания Ga околокларковые. В ряду «уголь ($A^d = 23.3 \%$) \Rightarrow углистые породы ($A^d = 52.1 \%$) \Rightarrow безугольные породы ($A^d = 86.0 \%$)» содержания Ga дают промежуточный максимум в углистых – как в угле, так и в золе, г/т [86]:

Ga в угле 5.8 \Rightarrow 16 \Rightarrow 14; Ga в золе 22 \Rightarrow 31 \Rightarrow 16.

Такое распределение указывает на существенный вклад сорбционной фракции Ga_{сорб} в углистых породах, – и не обязательно в форме Ga_{орг}. Не исключено, что это добавка Ga, сорбированного на глинистом веществе. По такому же типу в этих углях распределены также Li и Rb.

Хотя глинистое вещество является основным носителем формы Ga_{мин}, в углях с высокими содержаниями серы нужно считаться с возможностью присутствия Ga и в сульфидах [387]. Так, с помощью комбинированной техники SEM + EDS Р. Финкельман обнаружил примеси галлия в микроминеральных фазах PbSe и PbS [471, р. 156]. Например, в высокосернистых канадских среднекарбонowych угольных пластах Kimberly (бассейн Cumberland в районе залива Chignecto), на наш взгляд, вполне вероятным носителем галлия может быть описанный в этих углях сфалерит [548]. Несмотря на низкие содержания Ga в Минусинских углях, для Черногорского месторождения не исключают микроминеральную сульфидную форму: «Наличие многочисленных зерен сфалерита установлено в тяжелой фракции углей пласта Двухаршинный при электронно-микроскопическом исследовании» [9, с. 153]. О вхождении Ga в сфалерит косвенно свидетельствует и значимая корреляционная связь Ga–Zn.

Органическая форма

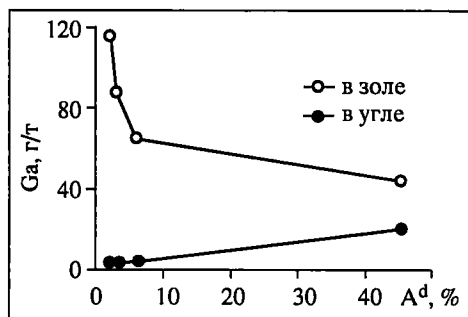
Согласно П. Zuboviku, средняя величина сродства Ga к угольному ОВ, определенная путем фракционирования углей по плотности («organic affinity»), уступает только германию и бериллию, составляя 82 [837].

По оценке чешских исследователей [600], доля формы Ga_{орг}, определенная расчетным путем по анализам плотностных фракций двух ближе не охарактеризованных углей составляет, в % от валового содержания в угле:

бурый уголь Северо-Чешского бассейна – 64 (максимально возможная доля); каменный уголь Верхне-Силезского бассейна – 95.

В золах карбоновых углей Львовско-Волынского бассейна содержания Ga быстро снижаются от легких и средних фракций (1.25–1.35 г/см³) к тяжелым (1.40–1.60 г/см³): от 100–140 г/т до 10–30 [199]. Такое распределение указывает на доминирование формы Ga_{орг}. В нижнеюрских бурых углях Алакульского месторождения (Казахстан) содержания Ga в золе «органической» фракции ($< 1.9 \text{ г/см}^3$) в 17 раз выше, чем в золе «минеральной» фракции ($> 1.9 \text{ г/см}^3$) [2], что также показывает преобладание здесь Ga_{орг}.

Рис. 22. Распределение Ga по фракциям польского коксующегося угля (построено по данным М. Дебской-Бес и др., 1989 г. [424]). Наш пересчет с золы на уголь



Польский каменный уголь марки 35 («ортококсый») с зольностью 3.3 % и содержанием Ga в золе 78 г/т, был поделен на четыре фракции⁶¹ [424], г/см³: < 1.35, 1.35–1.40, 1.40–1.45 и > 1.45. В золе этих фракций Ga распределен следующим образом, г/т: 115 \Rightarrow 87 \Rightarrow 65 \Rightarrow 44. Таким образом, Ga обогащает золу малозольных фракций (рис. 22), что указывает на форму Ga_{орг}.

Распределение Ga в двух галлиеносных верхнепермских углях СЗ Китая (пласты C101 и C207) изучалось по плотностным фракциям, выделенным из пяти размерных фракций товарного угля и стольких же фракций лабораторного дробления (табл. 61). Такое распределение Ga означает доминирование в этих углях формы Ga_{орг}.

В пермских каменных углях Нового Южного Уэльса (бассейн Gunnedah, Австралия), галлий находится в основном в форме Ga_{орг} и коррелируется с Ge_{орг} [802].

Сопоставление содержаний Ga в витринитовых концентратах из трех пластов Аппалачского бассейна, считающихся стратиграфическими аналогами (№ 5, Индиана; № 9, запад Кентукки; № 6, Иллинойс) показало, что, несмотря на разницу зольности витринитов, содержания Ga близки. Это рассматривают как косвенное свидетельство единообразной формы нахождения галлия – либо Ga_{орг}, либо равномерно распределенной формы Ga_{мин} [640].

Отношение Ga/Al как мера доли Ga_{орг}

Весьма интересен вопрос о соотношении галлия с золообразующим алюминием.

Как впервые показала Гр. Ескенази [82], тесная корреляция Ga и Al, характерная для осадочных пород, выдерживается только в многозольных болгарских углях. В малозольных углях, где в игру вступает петрографический фактор, эта корреляция исчезает. Начиная с зольности ~ 15 %, отношение (Ga/Al)10⁻⁴ колеблется около кларкового уровня 1.8–2.2, но в менее зольных углях оно резко подскакивает: до 31 в месторождении Волче Поле, которое наиболее богато галлием. И наоборот, в бедном галлием месторождении Бобов Дол отношение практически одинаково в углях разной зольности. В витринах, ксиленах и легких фракциях угольных включений отношение (Ga/Al)10⁻⁴ достигает огромной величины 600–700!

Таким образом, галлиеносные угли резко концентрируют Ga относительно Al, на что обращал внимание еще В. Гольдшмидт [504]. Другими словами, галлий является гораздо более углефильным элементом, чем его золообразующий аналог алюминий. Также и сопоставление содержаний Ga

⁶¹ Подробнее об этих фракциях см. разд. 1.5. «Стронций», с. 46.

Таблица 61

Распределение Ga в золе углей по плотностным фракциям пластов C101 и C207.
(составлено по данным И. Чжоу и Ю. Рена, 1981 г. [836, р. 252–253])⁶²

| Фракции, г/см ³ | | | | | |
|------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| < 1.3 | 1.3–1.4 | 1.4–1.5 | 1.5–1.6 | 1.6–1.8 | > 1.8 |
| Пласт C101, товарный уголь | | | | | |
| $\frac{6.4}{642}$ | $\frac{11.3}{227}$ | $\frac{22.0}{111}$ | $\frac{31.2}{48}$ | $\frac{42.3}{52}$ | $\frac{67.3}{52}$ |
| Пласт C101, лабораторное дробление | | | | | |
| $\frac{7.1}{892}$ | $\frac{12.8}{234}$ | $\frac{22.8}{136}$ | $\frac{30.8}{126}$ | $\frac{41.0}{97}$ | $\frac{59.7}{114}$ |
| Пласт C207, товарный уголь | | | | | |
| $\frac{8.0}{190}$ | $\frac{12.6}{81}$ | $\frac{21.1}{47}$ | $\frac{31.3}{32}$ | $\frac{41.2}{25}$ | $\frac{68.0}{28}$ |
| Пласт C207, лабораторное дробление | | | | | |
| $\frac{8.8}{211}$ | $\frac{13.5}{141}$ | $\frac{22.0}{47}$ | $\frac{31.0}{33}$ | $\frac{40.3}{25}$ | $\frac{56.8}{73}$ |

Примечание. В числителе A^d, %, в знаменателе – Ga в золе, г/т.

и Al в 12 витринитовых концентратах из каменных углей Востока США (9), Южного Йоркшира (2) и Сиднейского бассейна Австралии показывает отсутствие ожидаемой тесной корреляции этих элементов. Это подтверждается и прямыми методами микролокального анализа (на примере витринитов из углей Cape Breton Island, Канада), что заставило предположить для Ga и Al разную форму нахождения [640, р. 507]⁶³.

Для большинства галлиеносных верхнепермских углей ЮЗ Китая также характерно повышенное отношение Ga·10⁴/Al. Так, если кларковое отношение для глин составляет ~ 2.2, а для глинистой КВ по базальтам, подстилающей угленосную толщу, – до 3.45, то в галлиеносных углях величина этого отношения обычно превышает 4, достигая иногда 17 и даже 22 (табл. 62).

Галлиеносная силикатная субстанция

Изложенные факты как будто вполне удовлетворительно объясняют распределение Ga как углефильного элемента с меняющимися вкладами форм Ga_{орг} и Ga_{мин}, причем носителем последней является терригенное глинистое вещество. Однако примеры углей Павловского месторождения, а также каменных углей Польши, в эту схему не укладываются: чем больше в золе глинистого вещества, тем почему-то больше и галлия – феномен, углефильным элементам совершенно несвойственный. *Ведь если сорбцион-*

⁶² Цифры в таблице вычислены нами как средние медианные.

⁶³ «...the lack of congruency means that these elements do not occur together in the same microregion» [640, р. 507].

Таблица 62

Выборочные характеристики верхнепермских галлиеносных каменных углей СЗ Китая

(составлено по данным Й. Чжоу и Ю. Рена, 1981 г. [836, р. 250])

| Материал | A ⁴ , % | Содержание в золе | | Ga·10 ⁴ /Al |
|--------------------------------|--------------------|-------------------|-------|------------------------|
| | | Ga, г/т | Al, % | |
| Секция длиной 0.28 м, скв. СК6 | 33.02 | 282.0 | 16.7 | 16.9 |
| Пластовая проба, скв. 1503 | 37.62 | 63.7 | 9.1 | 7.6 |
| Пластовая проба, скв. 1902 | 12.17 | 168.4 | 21.5 | 7.8 |
| Пластовая проба, скв. 1902 | 13.94 | 401.5 | 18.5 | 21.7 |

ная зола является золой-концентратором Ga, а терригенная зола (с кларковым содержанием Ga, характерным для глинистых пород) – золой-разбавителем, то нарастание количества глинистого вещества в угле должно бы снижать (разбавлять) содержание Ga в золе.

Только в 1985 г. выяснилось, что такие факты были известны уже давно, но просто оставались незамеченными [331, с. 61–62]. Впервые с ними столкнулись И. Далтон и У. Прингл, изучавшие некоторые угли Миддлэнда (Англия), сравнительно богатые галлием [436]. Например, содержание Ga в пласте Ярл из Кэннока составляет 11 г/т угля и 168 г/т золы, в пласте Хай Майн из Уорвикшира – 11 г/т угля и 282 г/т золы. При обработке легких фракций галлиеносных углей 1 н. HCl не происходило никакого извлечения Ga, что указывало на его прочную связь с веществом угля (с ОВ или НОВ). Однако удаление силикатов обработкой HF привело к извлечению 54–91 % Ga, хотя часть его и при такой обработке оставалась в угле. Выщелоченный Ga был проинтерпретирован как Ga_{мин}, а оставшийся – как Ga_{орг}.

Итак, в этих углях доминировал Ga_{мин}, но при этом выяснилось два парадоксальных обстоятельства:

а) Галлий не накапливался в тяжелых фракциях угля, а равномерно распределялся по всем фракциям – свидетельство того, что его минеральный носитель очень дисперсно распределен в угле, так что его не удается отделить от угольного ОВ.

б) Содержания Ga в золах очень высоки – таких содержаний не может иметь никакое терригенное глинистое вещество! Например, породы кровли и почвы указанных галлиеносных пластов несут кларковые содержания Ga (13–16 г/т), т. е. в 10–18 раз меньше, нежели золы этих углей. Этого ключевого обстоятельства английские исследователи не заметили.

На основе этих данных мы предположили, что в английских галлиеносных углях содержится какая-то аутигенная силикатная субстанция – концентратор и носитель галлия. По разрозненным минералогическим данным на начало 1960-х гг., из возможных аутигенных силикатов-концентраторов Ga приходилось считаться с галлаузитом (до 300 г/т Ga по единичным анализам) и цеолитами (до 1000 г/т в натролитах) [51]. Однако, скорее всего, реальным концентратором галлия должны быть аутигенные каолиниты.

Такие аутигенные минералы могут быть продуктами ресинтеза в торфянике, в частности, в результате кислотного выщелачивания вулканическо-

го пепла. Еще в 1960 г. Л.С. Алексеев подметил накопление Ga в угольных пластах Ургальского месторождения (Буреинский бассейн) возле пепловых прослоев и предположительно связал это с локальным повышением pH среды [3]. Эта догадка выглядит правдоподобной.

К идее о специфическом минеральном концентраторе галлия независимо склонялись разные исследователи. Такая мысль, например, промелькнула в реферате работы по геохимии углей штата Охайо. У. Кнеллер и Т. Бичи [601] высказали предположение, что Ga, быть может, не только захватывался торфяным ОВ, но и сорбировался глинистым веществом в торфянике. *Очень вероятно, что кислая среда торфяника, pH которой близок к pH гидролиза Ga (OH)₃, благоприятствует захвату галлия аутигенным каолинитом в концентрации, намного большей кларкового содержания в глинах.* Теоретически гидролиз галлия при подщелачивании кислого раствора наступает при pH = 3.5; однако известно [306, с. 215], что при низких концентрациях ионов гидролиз может реально начинаться лишь при значениях pH на 1–2 единицы выше табличных значений.

Весьма любопытные соображения в отношении возможного существования галлиеносной минеральной субстанции можно найти в работе по верхнепермским углям ЮЗ Китая [836]. Здесь был выделен так называемый остаточный (унаследованный) тип галлиеносности углей (residuum type), в котором отношение Ga·10⁴/Al не слишком сильно отличалось от такового в коре выветривания по базальтам (в почве пласта): 3.63–4.32 против 3.45. При этом отношение Ga·10⁴/Al тесно коррелируется с кремневым модулем SiO₂/Al₂O₃. Последний, в свою очередь, определяется содержаниями в золе угля кварца и халцедона. Таким образом, неожиданно обнаружилась связь между Ga и Si на фоне селективного выноса Al из терригенной золы, что возможно только при pH ниже ~ 4. Поскольку, как известно, опаловые гейзериты (в Йеллоустонском парке, в Исландии) обогащены галлием, то это дало основание допускать сорбцию Ga³⁺ на отрицательно заряженных коллоидных частицах SiO₂·aq [836, р. 248]. Однако эта заманчивая идея ошибочна: китайские геологи сами приводят данные о тесной корреляции Ga–Al: коэффициенты корреляции (r_{Ga–Al}) по выборкам 27–78 проб составляют 0.94–0.81. Это значит, что носителем Ga являются все-таки глинистые минералы, а не кремнистые. Отсюда следует вывод: *мы несомненно имеем дело с аутигенными глинистыми минералами – продуктами ресинтеза из торфяных вод по схеме: SiO₂·aq (+Ga³⁺) + Al₂O₃·aq.*

Альтернативой седименто-диагенетическому накоплению галлия в составе аутигенного каолинита является механизм его *перераспределения* на стадии диагенеза:

Ga (в ОВ) ⇒ Ga (в каолините), т. е. Ga_{орг} ((повышение pH?) ⇒ Ga_{мин}.

В этом механизме десорбируемый из ОВ галлий встраивается в состав образующихся аутигенных силикатов⁶⁴. В принципе, такой процесс мог бы инициироваться колебаниями pH в процессе диагенеза и обусловить переток галлия к ближайшему щелочному барьеру, например, к глинистому партингу или к глинистым породам почвы и кровли. Обязательным условием формирова-

⁶⁴ Подобно тому, как бор встраивается в состав аутигенных гидрослюд или глауконита. Дело в том, что такой механизм намного эффективнее, нежели сорбция бора (или галлия) на поверхности глинистых частиц с последующей (очень медленной!) диффузией сорбированных атомов вглубь кристаллической структуры.

ния такого $Ga_{мин}$ является его начальное накопление в форме $Ga_{орг}$. Действительно, если в угольном (торфяном) ОВ было первоначально мало галлия, то ему и неоткуда взяться при формировании аутигенных силикатов.

Наконец, вполне допустимо, что накопления галлия в углистых аргиллитах и очень зольных углях формировались еще при торфонакоплении вследствие резко повышенной сорбционной емкости органо-глинистого композита по отношению к растворенному галлию – значительно большей, чем его ингредиентов по отдельности – ОВ и глинистого вещества. В монографии [324, с. 139–142] мы показали, что этот процесс идет только при повышенном pH, связанном с подщелачиванием среды торфяника обильным поступлением терригенной взвеси.

Поэтому можно представить себе различные варианты обогащения органо-глинистых композитов галлием. Так, в английских углях, где околоугольные породы несут лишь кларковые содержания галлия, органо-глинистые композиты формировались, по-видимому, только в период существования палеоторфяников. Напротив, в польских углях (где околоугольные породы обладают заметной карбонатностью), органо-глинистые композиты, по-видимому, могли формироваться в щелочной среде и при формировании кровли пластов, поэтому здесь околоугольные аргиллиты также несут вышекларковые содержания галлия. Так, судя по данным, приведенным в работе Я. Видавской-Кузмиерской [809], аргиллиты почвы и кровли содержат 50–60 г/т Ga_2O_3 (или 37–44 г/т Ga), что заметно выше кларка галлия для глин; в аргиллите из почвы пласта XIV было определено 120 г/т Ga_2O_3 (или 89 г/т Ga), что по меньшей мере вчетверо превышает кларк Ga в глинах. Хотя зольность этих аргиллитов не определялась, можно не сомневаться, что они содержат еще заметное количество ОВ, т. е. могут рассматриваться как органо-глинистые композиты.

Изменение формы нахождения

Содержания и формы нахождения Ga могут изменяться в процессах катагенеза (угольного метаморфизма), контактового метаморфизма углей и окисления углей в зоне гипергенеза угленосных толщ.

Катагенез (угольный метаморфизм)

В отличие от германия (который энергично выносятся из углей), угольный метаморфизм, по-видимому, не сказывается на содержаниях галлия, о чем свидетельствует близость кларка Ga для бурых и каменных углей. Однако вполне вероятно, что сорбционный Ga, освобожденный при метаморфизме из угольного ОВ, переходит в аутигенные силикаты. В пользу этой идеи могут свидетельствовать факты аномальных накоплений Ga в некоторых апоугольных графитах – до 140 г/т золы [576]. В том же духе могут интерпретироваться результаты В.Ф. Раздорожного [207]. При мягком электролизе (pH средней камеры ~ 5.5) газового донецкого угля и вмещающего аргиллита наблюдалось полное отсутствие извлечения в раствор Ga. Это трактуется В.Ф. Раздорожным как доказательство отсутствия здесь подвижных (сорбированных) форм Ga, что, как мы полагаем, может быть результатом метаморфической трансформации.

Гипергенез

В пласте K_{12} на Сыллахском месторождении Южно-Якутского бассейна установлено накопление Ga на выходе пласта в окисленных углях – в 1.2–

2 раза большее, чем в неокисленных углях из скважин на глубине 30–180 м. Такие же явления отмечены и для других окисленных углей бассейна – в почве пласта Мощный Нерюнгринского месторождения, в кровле пласта Н₁₆ Эльгинского месторождения и др. [297].

При выветривании верхнепермских сернистых каменных углей ЮЗ Китая был обнаружен интенсивный вынос Ga из зоны окисления сернокислыми водами, pH которых может опускаться до ~ 2. Двигаясь вниз, эти воды постепенно нейтрализуются, сульфат галлия гидролизует, создавая зону вторичного обогащения. При этом в верхах зоны окисления заметно падает отношение $Ga \cdot 10^4 / Al$ (по трем изученным пластам: $3.08 \rightarrow 1.8$, $4.6 \rightarrow 2.2$, $5.9 \rightarrow 2.46$), что указывает на большую подвижность Ga в сернокислых водах. И наоборот, в зоне вторичного обогащения отношение $Ga \cdot 10^4 / Al$ резко подскакивает, достигая 7.2. В то же время окисление углей с низким содержанием серы не приводит к сколько-нибудь значительному выносу или перераспределению галлия [836].

При выветривании каменных углей Британской Колумбии (Канада) по крайней мере в трех пластах из четырех изученных отмечено нарастание зольности и содержания галлия, г/т: $2.1 \Rightarrow 7$, $8.1 \Rightarrow 12$, $7.4 \Rightarrow 7.6$ и $5.8 \Rightarrow 11$ [513, р. 23, 25].

2.10.7. ФАКТОРЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Распределение Ga в пределах угольного пласта конкретного месторождения сильнее всего зависит от зольности и положения угля в колонке пласта. Иногда, как и для германия, существенным оказывается фактор петрографического состава угля.

Зольность

Часто отмечается позитивная корреляция в координатах «зольность – Ga в угле». *При резком доминировании терригенной фракции галлия можно ожидать линейной зависимости Ga от зольности.*

Например, в неогеновых углях бассейна Боршод в Венгрии содержания Ga в функции зольности описываются уравнением прямой: $Ga \text{ (г/т)} = 0.49A \text{ [227]}$. Отсутствие свободного члена может означать нулевое содержание фракции $Ga_{орг}$. Чаще, однако, в уравнении регрессии имеется свободный член. Так, на основании 2706 анализов, Я. Видавская-Кузьмиерская получила следующее уравнение регрессии для каменных углей Верхнесилезского бассейна, сгруппировав данные в трехпроцентные интервалы зольности [811]: $Ga \text{ (г/т)} = 0.64A^d (\%) + 0.276$.

По выборке 135 проб углей Восточного Донбасса было получено линейное уравнение регрессии: $Ga \text{ (г/т)} = 0.365A (\%) + 0.719$. Впрочем, вычисленное по нему среднее содержание Ga (8.1 г/т) довольно плохо согласуется с экспериментальным, найденным путем анализа 240 проб (6.2 г/т) [104, с. 111–112].

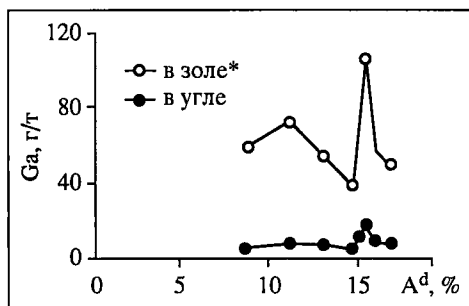
Для углей Нижней Силезии были получены уравнения раздельно для жацлерских и валбжихских слоев:

жацлерские слои, 73 анализа: $Ga \text{ (г/т)} = 0.65A^d (\%) + 1.893$;

валбжихские слои, 73 анализа: $Ga \text{ (г/т)} = 0.64A^d (\%) + 0.765$.

По пяти выборкам верхнепермских углей ЮЗ Китая с околоскарповыми содержаниями Ga (6.8–8.5 г/т угля и 23–35 г/т золы) были рассчитаны уравнения регрессии Al на Ga (почему не наоборот? – Я.Ю.,

Рис. 23. Зависимость средних содержаний галлия от средней зольности каменных углей Верхнесилезского бассейна Польши (построено по данным Я. Видавской-Кузьмиерской, 1973 г. [811])



М.К.)⁶⁵ вида $Al, \% = aGa \times 104 \text{ (г/т)} + b$, где a принимает значения 0.200–0.264, а b — от 0.15 до 2.24. Коэффициенты корреляции Ga–Al по выборкам объемом от 27 до 78 проб составляют от 0.814 до 0.944 [836]. Таким образом, вполне очевидно преобладание в этих углях формы $Ga_{\text{мин}}$, что подтверждается относительно невысокой величиной отношения $Ga \cdot 10^4 / Al$ в интервале 3.03–4.32. Это незначительно отличается от значений в коре выветривания по базальтам, залегающей в основании угленосной толщи (~ 3.45).

Если же столь резкого доминирования виртуальной фракции терригенного галлия нет и ее вклад соизмерим с вкладом сорбционной фракции, то линейность связи ослабевает и графики содержания Ga в угле в функции зольности могут иметь вид кривой с максимумом на средnezольных углях (или на средnezольных фракциях одного угля).

Это хорошо видно в детально изученных Гр. Ескенази болгарских углей [78]. Здесь, по мере нарастания зольности, содержания Ga нарастают двумя путями: либо очень заметно (Чукурово, Марица, Пирин), либо весьма слабо (Волче Поле, Пчеларово). При этом в месторождениях Бургас и Чукурово отмечаются небольшие максимумы Ga в высокзольных углях или в углистых аргиллитах ($A = 40\text{--}60$ или $60\text{--}80\%$), а в месторождении Елхово имеются оба эти максимума. Наконец, в месторождении Белградчик отмечен слабый промежуточный максимум в средnezольных углях ($A = 20\text{--}40\%$). Гораздо разнообразнее распределение Ga в золах углей. Наряду с резким обогащением зол малозольных углей (Волче Поле, Пчеларово, Чукурово), наблюдаются и более сложные кривые. Например, в месторождениях Елхово, Марица, Бургас кривая содержания Ga в золах по форме почти повторяет таковую для углей. Очевидно, что такие соотношения объясняются разными (и притом нелинейно меняющимися по мере роста зольности) вкладами двух форм галлия — $Ga_{\text{орг}}$ и $Ga_{\text{мин}}$. Если по мере роста зольности содержание Ga в угле резко нарастает (а в золе такого резкого роста нет), то преобладает форма $Ga_{\text{мин}}$, и наоборот.

На рис. 23 дан график для Верхнесилезских углей Польши (где усреднение проведено по восьми стратиграфическим пачкам) [811]. Как видим, вид графика необычен. До величины зольности около 15 %, содержание галлия в угле меняется мало (с небольшим пологим максимумом на зольности около 11 %), а в золе убывает (с четким промежуточным максимумом на той же зольности) — в общем картина типовая для углефильных элементов. Однако на «критической» зольности около 15 % наблюдаются резкие пики Ga как в угле, так и в золе, подтверждающие идею о существовании некой специфической минеральной субстанции — концентратора галлия.

⁶⁵ Как известно, прямая регрессии y на x не совпадает с прямой регрессии x на y ; между тем, очевидно, что логично считать содержание галлия (y) функцией зольности (x), а не наоборот.

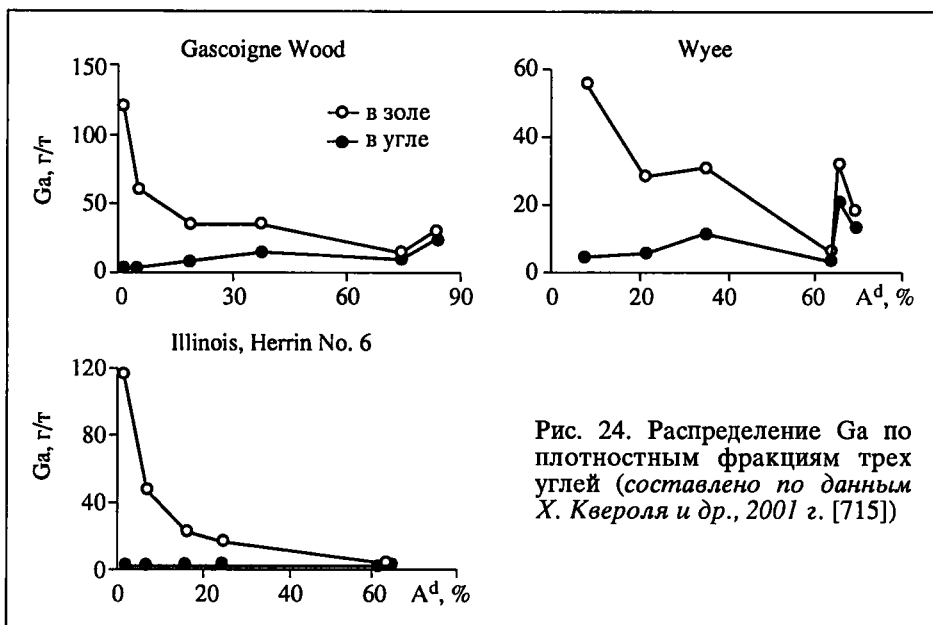


Рис. 24. Распределение Ga по плотностным фракциям трех углей (составлено по данным Х. Квероля и др., 2001 г. [715])

Как можно видеть в графических материалах японских геологов, максимальное содержание Ga (до ~ 28–29 г/т) зафиксировано в прослоях углистых сланцев с зольностью 57–75 % и в высокзольном угле с зольностью ~ 50 % [570].

В трех образцах энергетических углей Австралии и США было изучено распределение Ga по шести плотностным фракциям⁶⁶ (рис. 24).

Во всех трех пластах по мере роста зольности фракций наблюдается картина, типовая для углефильных элементов: рост содержаний Ga в угле (с прохождением через максимум в средних фракциях) и убывание – в золе. Эта зависимость несколько осложняется накоплением Ga в тяжелых фракциях, по-видимому, за счет сульфидной формы.

При среднем содержании Ga в турецких нижнеэоценовых углях бассейна Соргун 9.6 г/т ($A^d \sim 18\%$), содержания его отчетливо нарастают по мере роста зольности, г/т: 4.5 ($A^d = 5.2\%$) \Rightarrow 6.9 ($A^d \sim 10.5\%$) \Rightarrow 14 ($A^d \sim 30\%$). Однако напрашивающийся вывод о доминировании здесь формы терригенного галлия [589], был бы поспешным. Пересчет на золу показывает, что зола малозольных углей содержит не менее 85 г/т Ga, что как минимум в пять раз больше кларка Ga в любых глинах! Это с несомненностью доказывает присутствие здесь виртуальной фракции $Ga_{\text{сорб}}$, которая в малозольных углях может иметь модальную форму $Ga_{\text{орг}}$, а в многозольных – $Ga_{\text{мин}}$.

Петрографический состав

Итак, зольность – мощный фактор, определяющий содержание Ga в углях. Что касается петрографического состава углей, то его влияние удастся заметить лишь «на фоне» влияния зольности. Например, по данным индийских геологов [495, р. 272], изучавших пять пермских и один третичный

⁶⁶ Подробнее об этих фракциях см. в разд. 1.1. «Литий», с. 17–18.

уголь, галлий либо накапливается в зольных дюренах и кларенах, либо более или менее равномерно распределен между литотипами. В целом это означает доминирование формы $Ga_{мин}$.

Если же вклад формы $Ga_{орг}$ оказывается более существенным, то может сказаться сходный с германиевым эффект концентрации Ga в компонентах группы витринита. В этом случае, вследствие накопления таких компонентов в легких фракциях, содержания Ga по фракциям иногда проходят через характерный *минимум* (а не максимум, как это свойственно большинству углефильных элементов!) в области средних фракций – с плотностью 1.37–1.47 или 1.32–1.42 г/см³. Например, из опубликованных А.З. Юровским графиков видно, что глинистое вещество (терригенный носитель галлия) фиксируется в углях только начиная с фракций плотностью 1.475 г/см³, после чего содержание Ga в угле вновь начинает расти. Он писал, что «концентрация галлия в наиболее легких фракциях связана с накоплением его в компонентах органической части углей. Повышенное содержание галлия в тяжелых фракциях... связано с различными глинистыми минералами...» [335, с. 154–155].

Специфическим концентратором Ga в некоторых углях являются древесные остатки и продукты их углефикации – ксилены и витрены. Еще из данных М. Отте [687] следовало, что витреновое вещество способно к мощной концентрации Ga. Витринитовый концентрат Рурского пласта Катарина содержал Ga около 1000 г/т золы и около 20 г/т угля. Витрен и ксилен в эоценовых бурых углях болгарского месторождения Марица-Восток содержали 2.21–2.15 г/т Ga, тогда как десмит (основная масса) только 0.57 г/т [82]. Исследования молодых бурых углей показывают, что накопление Ga в древесинных фрагментах начинается уже на ранних стадиях углефикации. Так, в неогеновых углях Гессена среднее содержание Ga составляет около 3 г/т и около 100 г/т золы [683]. Однако углефильность Ga особенно проявляется при анализе ксилитов: хотя зольность их (2.2–3.2 %) в 3–6 раз меньше зольности рядовых углей (7.5–13.2 %) содержания Ga (2.0–3.4 г/т) лишь незначительно ниже или даже выше, чем в рядовых углях (1.0–3.8 г/т). Можно предположить, что Ga, хотя и не так сильно, как Ge, проявляет специфическое сродство к дериватам лигнина, содержащимся в древесинных фрагментах среди бурых углей. По некоторым данным для аппалачских углей [842] Ga в них совершенно нехарактерен для фюзенов, тогда как в витренах его содержания близки к таковым в рядовых углях. Это подчеркивает наличие в витренах $Ga_{орг}$: ведь в более зольных рядовых углях немалая часть Ga приходится на фракцию $Ga_{тер}$.

Однако в отличие от германия (где форма $Ge_{орг}$ всегда доминирует), форма $Ga_{орг}$ в витренах может конкурировать с формой $Ga_{мин}$ в рядовых углях или в фюзенах. Исследование литотипов среднемиоценовых углей Чукуровского месторождения дало неожиданный результат [82]. Содержание Ga в ксилене, витрене и фюзене оказалось равным 7.6, 1.6 и 7.7 г/т соответственно, то есть витрен оказался беднее даже фюзена! Очевидно, возможно присутствие Ga в минеральном заполнителе клеточных полостей фюзена (например, в каолините), но непонятно, отчего ксилен настолько богаче галлием, чем витрен. Еще богаче галлием фюзен в польских каменных углях (табл. 63).

Таблица 63

Распределение галлия по петрографическим компонентам польского каменного угля

(составлено по данным Я. Видавской–Кузьмиерской, 1975 г. [810])

| Компонент | A ^d , % | В золе | | В угле | |
|-----------|--------------------|------------------------------------|----------|------------------------------------|----------|
| | | Ga ₂ O ₃ , % | Ga*, г/т | Ga ₂ O ₃ , % | Ga*, г/т |
| Витринит | 2.18 | 0.0135 | 100 | 2.94 | 2.2 |
| Инертинит | 3.20 | 0.0280 | 207 | 8.96 | 6.6 |
| Фюзинит | 8.16 | 0.0486 | 360 | 39.67 | 29.4 |

* Наш пересчет.

Как видим, здесь и фюзинит и его зола намного богаче галлием, чем витринит! Поэтому авторское толкование этого феномена [810, р. 94–95] в терминах накопления в фюзините Ga_{орг}, конечно, неправдоподобно. Очевидно, что Ga накапливается в минеральной субстанции инертинита (где ее еще немного) и фюзинита (где ее гораздо больше). Аналогичную картину показывает и распределение Ga по фракциям (среднее по 13 пробам), ибо самая легкая фракция – существенно витринитовая:

| | | | | |
|---|-------|---------|---------|-------|
| Уд. вес фракций, г/см ³ | < 1.3 | 1.3–1.6 | 1.6–1.8 | > 1.8 |
| Выход фракций, % от угля | 4.53 | 53.14 | 16.52 | 25.80 |
| Зольность фракций, % | 3.04 | 9.80 | 22.94 | 57.13 |
| Ga ₂ O ₃ , г/т в угле | 1.9 | 16.6 | 28.6 | 105.4 |
| Ga, г/т в угле (наш пересчет) | 1.4 | 12.3 | 15.7 | 78.0 |
| Вклад фракций в валовое содержание Ga, %.... | 0.46 | 38.63 | 9.88 | 51.03 |

Если условно принять, что во фракции < 1.3 г/см³ с зольностью около 3 % мы имеем только Ga_{орг}, а во фракции > 1.8 г/см³ с зольностью около 57 % – только Ga_{мин}, то соотношение вкладов Ga_{орг}:Ga_{мин} в польских каменных углях составит ~ 1:9.

Важную информацию о зависимости содержаний Ga от петрографического состава нижнемеловых каменных углей Буреинского бассейна получил И.В. Китаев путем гравитационного фракционирования 12 проб, представляющих петрографические типы углей с разной зольностью (%): блестящие (A^d = 11.7–22.8), полублестящие (A^d = 24.3–29.7), полуматовые (A^d = 32.2–44.7) и углистые породы (A^d = 53.4–63.6). Изучение кривых распределения Ga по фракциям показало зависимость вида кривых от угольного литотипа.

В малозольных блестящих углях содержание Ga в функции зольности обычно растет быстро, но с небольшим промежуточным максимумом во второй фракции (1.4–1.5 г/см³) и с резким последующим обогащением «породной» фракции.

В средnezольных полублестящих углях и в высокозольных полуматовых углях содержание Ga обычно нарастает почти линейно, но довольно слабо.

Как отмечает И.В. Китаев, по сравнению с блестящими, в полублестящих и полуматовых углях «доля сорбционных форм многих элементов, особенно ... Ga ... заметно уменьшается. В полуматовых углях наряду с сорбционными большую роль как носители Cu, Co, Ag, Zn, V и иногда ... Ga ... играют кластогенные минеральные компоненты» [111, с. 72].

В углистых породах в первых трех фракциях содержание Ga очень слабо меняется, но скачком увеличивается в преобладающей тяжелой «породной» фракции. И.В. Китаев делает напрашивающееся заключение, что в углистых породах кластогенная зола является и носителем и концентратором Ga [111, с. 72]. Однако при этом упускается из виду, что содержание Ga в самой тяжелой фракции углистых пород *выше, чем в безугольных!* Это значит, что одного кластогенного ресурса галлия недостаточно и, следовательно, имеется добавка аутигенной фракции $Ga_{\text{сорб}}$, может быть не в органической форме $Ga_{\text{орг}}$, а в неорганической форме $Ga_{\text{глин}}$ – галлия, сорбированного на глинистом веществе.

В общем можно заключить, что *петрографический фактор осложняет простую пропорциональность в координатах «содержание Ga в угле – зольность угля»*. Если же такая пропорциональность сохраняется (например, в ряду витринит–микринит–фюзинит, как в некоторых польских углях [810], то определяющим фактором был не петрографический состав, а зольность: фюзинит оказывается богаче Ga просто потому, что послужил коллектором носителя Ga – силикатного материала (или галлиеносного сульфида, такого как сфалерит [387]), а не вследствие какого-то особого химического «сродства» к Ga.

Все это показывает, что должны существовать два типа зависимости в координатах «Ga в золе – зольность угля» (рис. 25). Первый тип характерен для сравнительно однородных углей (например, существенно клареновых), где различиями петрографического состава отдельных проб можно пренебречь, и угольное ОВ может рассматриваться как один однородный носитель Ga, а НОВ – как другой. Тогда Ga будет давать характерный для всех углефильных элементов сорбционный оптимум в области высокзолых углей или углистых пород. Второй тип возникает тогда, когда петрографическим составом пренебречь уже нельзя – в результате этого и сами малозольные угли и их золы *непропорционально* обогащаются галлием.

О вероятном распределении Ga между петрографическими микрокомпонентами бурых углей можно приблизительно судить по результатам фазовых анализов существенно витринитовых углей, выполненных таджикскими геохимиками [1]. В валовой сборной пробе с зольностью 22.6 %, составленной из трех среднеюрских бурых углей Шурабского место-

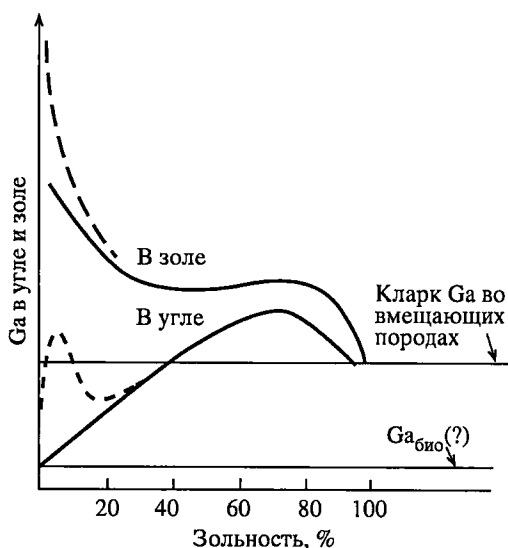


Рис. 25. Концептуальная схема: содержание Ga в угле и золе угля в функции зольности [331, с. 63].

Сплошные кривые – случай петрографически однородных углей, штрих – резкое обогащение Ga малозольных гелифицированных компонентов углей. В последнем случае экстраполяция содержания Ga в угле до зольности, равной нулю, может дать отличное от нуля содержание, отвечающее биогенной фракции $Ga_{\text{био}}$.

рождения Таджикистана (пласты K_2 , K_3 , N_1) Ga распределен следующим образом, г/т золы⁶⁷: *исходный уголь* 24 \Rightarrow *гуминовые кислоты* 21 \Rightarrow *фульвокислоты* 13 \Rightarrow *битумы* 20!

Примерно так же распределен галлий и в палеогеновом сернистом буром угле из пласта 1 Александрийского месторождения Днепровского бассейна (Украина) с зольностью 11.0 %: *исходный уголь* 22 \Rightarrow *гуминовые кислоты* 25 \Rightarrow *фульвокислоты* 20 \Rightarrow *битумы* 5!

Очевидно, что в обоих углях доминирует минеральный галлий (глинистое вещество?), но неожиданным оказывается сам факт присутствия Ga в угольных битумах (порфирины?), позволяющий предполагать, что одним из носителей Ga (по крайней мере в бурых углях) иногда могут оказаться и компоненты группы лейптинита. Вероятно, здесь мы в чистом виде имеем дело с виртуальной фракцией первично-растительного галлия – Ga_{био}.

Положение угля в колонке пласта

Несмотря на сильный «шум», создаваемый часто повышенной зольностью приконтактных проб, Ga, подобно германию, по-видимому, обогащает контактовые зоны.

Например, средние содержания Ga в юрских бурых углях Канско-Ачинского бассейна околосларковые, и по 13 отдельным месторождениям колеблются в интервале от 1.3 г/т (Абанское месторождение) до 9.6 г/т (Латынцевское). Резкие аномалии Ga, достигающие 110–150 г/т угля и до 670 г/т золы, отмечены на Козульском и Сережском месторождениях. Это прикровельные секции мощных угольных пластов длиной 0.5–0.7 м. Наивысшее содержание Ga (165 г/т) также обнаружено в прикровельном прослое углистого алевролита мощностью 0.2 м на Таловском разрезе Степановского месторождения [74, с. 234].

Почти во всех 11 колонках пластов Мидлэнда [436], содержание Ga в припочвенных и прикровельных секциях в 3–5 раз выше, чем в срединных пачках пластов. При сопоставимой зольности (7.7 и 6.8 %) содержания Ga в прикровлевой части (0.35 фута) пласта Севанни в Аппалачах вдвое выше (6.9 против 3.4 г/т), чем в центральной (3.0 фута) [842].

В пяти вертикальных профилях по карбоновому пласту Fire Clay (Восточный Кентукки), разделенному прослоем тонштейна-флинткля на две пачки, отличающиеся по сернистости и зольности, содержание Ga в золе секционных проб составляет 22–81 г/т. Аномальные значения зафиксированы в контактных секциях: припочвенной (150–190 г/т), прикровлевой (250–710!), под тонштейном (120–150) и над ним (120–180). Максимальное содержание (710 г/т) зафиксировано в угле с зольностью 2.28 % (шахта Tilford, графство Letcher) [552].

В карбоновом угле пласта Dean, ЮВ Кентукки, опробованном на мощность 112.5 см шестью секциями (отвечающими петрографическим пачкам) содержится Ga в среднем 41 г/т золы. Наибольшее содержание отмечено в припочвенной пачке с относительно повышенной зольностью (11.48 %), несущей 100 г/т золы [644]. Поскольку такое накопление явно непропорционально зольности, можно думать, что здесь проявился специфически «контактный» постседиментационный эффект. Кроме того, как и для большинства припочвенных угольных пачек, нельзя

⁶⁷ Мы предполагаем, что данные даны на золу, хотя сами авторы [1] это не оговорили.

исключить вклад и первичной биогенной фракции $Ga_{\text{био}}$, за счет накопления Ga растениями-углеобразователями.

В пласте карбонового высокосернистого каменного угля Springfield ($S_{\text{tot}} = 5.45\%$, $A^d = 12.91\%$) в Индиане, опробованного на всю мощность (149 см) пятью секциями (отвечающими петрографическим пачкам), средневзвешенное содержание Ga составляет 19 г/т золы. Максимум зафиксирован в припочвенной пачке – 26 г/т золы [652]. Можно думать, что и здесь сказывается вклад биогенной фракции Ga ($Ga_{\text{био}}$), накопленный при почвенном питании растений-углеобразователей.

Судя по табличным данным, приведенным в работе Т. Хаббарда и др. [561] в разнофациальных зонах на площади распространения карбонового пласта Upper Hance (ЮВ Кентукки) отмечаются редкие аномалии Ga , достигающие или даже превышающие 100 г/т: от 97 до 117 г/т золы. Они отмечены как в южной зоне расщепленного пласта, так и в центральной зоне слитного и все приурочены только к маломощным пропласткам – спутникам основного пласта мощностью от 3.7 до 15.2 см и с зольностью 4.58–10.56 %. Очевидно, что фациальный фактор не был главным в распределении галлия, а большее значение имело диагенетическое обогащение маломощных пропластков, что, как известно, является просто разновидностью того же «контактового обогащения» [309, с. 144; 314, 324, с. 215; 826].

Все же чаще можно наблюдать картину, где распределение галлия в колонке пласта маскируется зольностью, что не позволяет судить о собственно «контактных» эффектах. Именно такую картину мы видим в богатейших материалах по распределению Ga в польских каменных углях, собранных Я. Видавской-Кузьмиерской [809], где имеется много данных о распределении Ga по вертикальному профилю угольных пластов. В табл. 64 при-

Таблица 64

Пример распределения Ga в вертикальном профиле пласта 327

(шахта им. Ленина, Польша)

(составлено по данным Я. Видавской-Кузьмиерской, 1975 г. [809, р. 97–106])

| Колонка | A^d , % | В золе | | В угле |
|-------------------|-----------|---------------|--------------|--------------|
| | | Ga_2O_3 , % | Ga^* , г/т | Ga^* , г/т |
| Кровля: аргиллит | – | 0.007 | 52 | 52 |
| Аргиллит + уголь | 72.29 | 0.008 | 59 | 43 |
| Углистый аргиллит | 47.50 | 0.012 | 66 | 31 |
| Уголь матовый | 8.35 | 0.023 | 170 | 14 |
| Уголь блестящий | 22.60 | 0.009 | 67 | 15 |
| Углистый аргиллит | 75.91 | 0.009 | 67 | 51 |
| Уголь блестящий | 16.10 | 0.009 | 67 | 11 |
| Уголь глинистый | 25.01 | 0.013 | 96 | 24 |
| Уголь глинистый | 48.09 | 0.014 | 71 | 34 |
| Аргиллит | – | 0.006 | 44 | 44 |
| Уголь матовый | 16.80 | 0.014 | 71 | 12 |
| Уголь блестящий | 8.75 | 0.009 | 67 | 6 |
| Уголь матовый | 16.77 | 0.021 | 16 | 3 |

* Наш пересчет.

веден пример такого профиля, где секции отвечали угольным литотипам (то, что в западной литературе называют bench sampling) по пласту 327 мощностью 1.47 м (к сожалению, мощность секций не указана).

Как видно из этих данных, содержания Ga в угле контролируются не литотипом и не его положением в колонке, а зольностью этого литотипа. При близкой зольности блестящего и матового угля и содержания Ga в них оказываются близкими. Глинистые партинги и даже породы кровли обогащены галлием по сравнению с менее зольными углями. Что же касается *золы углей*, то максимумы содержания Ga фиксируются в золах матовых углей и углистых аргиллитов.

В пласте каменного угля Ривер Гем (верхи вестфала-А, штат Кентукки) выделяют нижнюю малосернистую пачку. В ней отмечено относительно повышенное содержание Ge, Ga и W в образцах, обогащенных витринитом [553]. Здесь также неясна причина накопления Ga – то ли ее следует связывать с «контактным» положением угля, то ли с его петрографическим составом.

2.10.8. ВОПРОСЫ ГЕНЕЗИСА

Большинство исследователей считают, что формирование галлиеносных углей было сингенетическим. При этом часто проявленная позитивная связь «Ga–зольность» наталкивает на мысль о поступлении в углеобразующие торфяники обогащенной галлием кластики – терригенной или вулканогенной. Например, для польских и китайских галлиеносных углей не вызывает сомнения терригенный источник галлия, поскольку галлиеносными здесь являются породы почвы и кровли угольных пластов.

Однако наличие во многих галлиеносных углях формы Ga_{орг} (или хотя бы виртуальной фракции Ga_{сорб}) требует перехода части кластогенного галлия (Ga_{класт}) в раствор. В этом случае значимым фактором сингенетического накопления Ga может оказаться фациальная обстановка древнего торфонакопления – и прежде всего режим pH в торфянике. Допускают также механизм гидротермального обогащения углей галлием, которое, однако, могло быть как син-, так и эпигенетическим.

Влияние петрофонда

Как показали Й. Кортенский и др. [132, с. 183] на примере Софийской неогеновой угленосной провинции, в период плиоценового торфонакопления источником сноса служил расположенный в ССВ борту грабена Планинский монодиоритовый плутон. Вследствие этого северо-восточный и центральный участки месторождения Ковачевцы, приближенные к источнику сноса, оказались значительно богаче галлием (г/т золы), чем остальные (32.5 против 22.5).

Для объяснения генезиса верхнекарбонových галлиеносных углей Флёа (370 г/т золы Ga) в Восточной Германии предполагался размыв пород с повышенным кларком Ga (кварцевые порфиры) [631].

Наиболее реальным источником галлиеносной кластики должен быть размыв кор выветривания, в частности латеритных. В таких корах Ga часто накапливается вместе с другими элементами-гидролизатами, в первую очередь Al и Ti, а иногда также Zr, Nb, Be. Таковы нижнекарбонové угли северной части Донбасса на Украине, Подмосковного и Кизеловского бассейнов в России, верхнепермские угли ЮЗ Китая, а также, по-видимому,

юрские угли бассейна Мечек в Венгрии. Во всех этих случаях терригенная зола углей была представлена продуктами переотложения кор выветривания. Такой материал с повышенными содержаниями Ga подвергался в торфяниках селективному выщелачиванию, и Ga из торфяных вод прочно сорбировался либо на ОВ (форма $Ga_{орг}$) либо на аутигенном силикате (форма $Ga_{мин}$). Первый процесс допускался нами давно [309, с. 201], реальность же второго проявилась лишь в последние годы.

Например, аномалии Ga в визейских углях Синайского п-ва (до 500 г/т золы) [497] можно связывать среди прочего и с тем, что богатая каолинитом угленосная толща сложена продуктами переотложения довизейской коры выветривания⁶⁸. Обращает на себя внимание, что аномальное содержание галлия в канадских нижнемеловых углях [621] отмечено в углях, обогащенных глиноземом (в золе до 35 % Al_2O_3). Это позволяет нам связывать накопление Ga с каолинитом, поступавшим в торфяник при размыве коры выветривания.

Фации торфонакопления

В Китае было проведено специальное картирование величины отношения $Ga \cdot 10^4 / Al$ в двухметровом пласте, подстилаемом сиааллитом (КВ по базальту) [836]. Оно показало, что зоны повышенного отношения $Ga \cdot 10^4 / Al$ (больше 5) имеют вид узких долинообразных полос, вытянутых субмеридионально по простиранию пласта – на протяжении как минимум 350 км (!) при ширине от 30 до 70 км. Сингенетичность накопления галлия не вызывает сомнения, хотя конкретная причина именно такого площадного распространения галлиеносности углей выявлена не была. Очевидно лишь, что торфяники питались терригенной глинистой взвесью, сильно обогащенной галлием (в подстилающей глинистой КВ по базальтам – 56 г/т Ga, что втрое превышает кларк Ga в глинах).

Можно думать, что современные полосы распространения галлиеносных углей отвечали зонам пермского паралического торфяника с самыми низкими значениями pH, при которых могло происходить эффективное разделение Al и Ga с последующей сорбцией Ga на ОВ и образованием формы $Ga_{орг}$.

Поскольку галлий в компонентах группы витринита, лишенных терригенной золы, может интерпретироваться только как сорбционный, то его содержания в принципе могли бы дать информацию об условиях угленакопления. Например, в нижнеюрских углях Северного Кавказа отношение концентраций $A_{био+сорб}$ (зола фракции < 1.3 г/см³) к $A_{тер}$ (зола фракции > 1.6 г/см³) зависит от петрографического состава углей. В нижних пластах относительно зольных углей с преобладанием фюзинит-гелинит-телинитовых (и с доминированием кварца в терригенной золе), расчетное отношение концентраций в этих фракциях составляет 2:1; в то же время в верхних малозольных пластах с преобладанием паренхитолитов (и с более глинистым составом терригенной золы) это соотношение составляет 7:1. Такая картина, по мнению Л.Я. Кизильштейна, свидетельствует об ослаблении со временем проточности палеоторфяника и о соответствующем возрастании доли Ga, переносимого в растворе по сравнению с долей, переносимой во взвеси.

В витринитах из западно-пенсильванского пласта Lower Kittanning с помощью полук количественной модификации локального микроанализа

⁶⁸ В статье Ф. Гинди и др. [497] никакой другой геологической информации об этих углях не приведено.

за РИХЕ были определены средние содержания Ga (г/т) на нескольких площадях, где пласт перекрыт сланцами разной фациальной принадлежности [542, р. 252]:

11–13 (пресноводные) → 48–74 (лагунные) → 3–56 (морские).

Хотя линейной зависимости здесь не видно, все же можно отметить, что максимальные содержания отмечены в «лагунных» витринах.

Синхронный вулканизм?

Одной из возможных причин накопления галлия в нижнемеловых длинно-пламенных углях Ильичевского месторождения (Раздольненский бассейн) [202, с. 50] может быть примесь вулкано- и пирокластики в угленосной толще.

Аномальное накопление Ga в пласте № 9 (месторождение Zhijin, запад китайской провинции Гуйчжоу)⁶⁹ можно связывать с присутствием в угле значительного количества пирокластики, формирующей несколько морфотипов частиц с той или иной примесью угольного ОВ. Пирокластика, по-видимому, имела андезитовую или андезито-базальтовую природу и представлена как кристаллами (кристобалит и авгит), так и продуктами растворения и гидролиза вулканического стекла [415].

В неоднократно упомянутых выше рабочих пластах карбоновых каменных углей Восточного Кентукки – Fire Clay (с маркирующим прослоем тонштейна-флинтклея) и Pond Creek имеются слабые аномалии Ga (51–93 г/т золы). Судя по табличным данным [551, р. 285], в первом пласте они встречены в 80 % проб, а во втором – только в 43 % (50–71 г/т). Очевидно, что относительное обогащение пласта Fire Clay галлием обязано примеси кислой пирокластики, «вещественным доказательством» чего является присутствие в нем прослоя тонштейна.

Гидротермальное обогащение?

Отмечая резкую аномалию Ga в верхнетриасовых углях Силанского проявления Партизанского бассейна – 87 г/т золы, И.В. Китаев предположительно связывает ее с эпигенетическим обогащением угля в контакте с малыми интрузиями [111, с. 106].

В Болгарии повышенные содержания Ga характерны для углей родопских месторождений, расположенных в непосредственной близости от Маджаровского вулканогенно-полиметаллического узла с Ga-содержащими сфалеритами. Гр. Ескенази заключила, что источником Ga были *«прежде всего постмагматические растворы... Это, конечно, не исключает и вероятного дополнительного привноса галлия при гипергенезе рудных тел и вмещающих пород»* [82, с. 343–344].

Сильное накопление Ga (530 г/т золы) в нижнекарбонovém угле Доберлуг (Восточная Германия) приписывали воздействию в сингенезе кислых термальных вод типа гидротерм Йеллоустонского парка [631]⁷⁰.

Накопление Ga в минерализованных сульфидами канадских среднекарбонových углей Kimberly (бассейн Cumberland в районе залива Chignecto) [548], на

⁶⁹ Хотя сами китайские исследователи не называют Ga в числе аномальных элементов (список которых включает только Mo, Cu, U, Zn и Zr) [416].

⁷⁰ Впрочем, с месторождением Доберлуг не все ясно, поскольку это контактово-метаморфические антрациты, содержащие карбонатно-сульфидную минерализацию. Поэтому здесь существует альтернатива – эпигенетическое обогащение углей галлием.

наш взгляд, может быть связано с присутствием здесь сфалерита. Природа обильной сульфидной минерализации (пирит, сфалерит, возможная примесь галенита) точно не установлена. Присутствие нескольких генераций пирита и тяготение ее к фюзену позволяет предположить, что угли могли подвергнуться воздействию металлоносных рассолов в период инверсии угленосного бассейна. Альтернативным может быть и сингенетическое (позднедиагенетическое) обогащение в результате воздействия на карбоновые торфяники ореольных вод – по аналогии с меденосными современными торфяниками, давно известными в Канаде поблизости от бассейна Cumberland [548].

2.10.9. ПОВЕДЕНИЕ Ga ПРИ СЖИГАНИИ УГЛЕЙ

Галлий был одним из первых элементов, для которых было открыто накопление в зольном уносе. Согласно экспериментальным данным, вынос Ga в газовую + аэрозольную фазы из высокотемпературной зоны топki зависит от ее конструкции и соответствующего коэффициента шлакоудаления ($K_{ш}$) и составляет, % к исходному содержанию в угле [302, с. 193]:

| | |
|--|-------|
| В слоевых (и факельно-слоевых) топках ($K_{ш} = 0.8$)..... | 72–84 |
| В циклонных топках с жидким шлакоудалением ($K_{ш} = 0.85$)..... | 52–74 |
| В пылеугольных топках с сухим шлакоудалением ($K_{ш} = 0.07$)..... | 97–98 |

Таким образом, наибольшее улетучивание галлия характерно для пылеугольного режима сжигания. Можно думать, что степень накопления Ga в уносе в значительной мере определяется его формой нахождения: при доминировании терригенного галлия в глинистом веществе основная часть его пойдет в шлак, а при значительной доле $Ga_{орг}$ – в унос.

Мы располагаем материалами о распределении галлия в зольных отходах сжигания углей на ТЭС России [76, 302, с. 193], Болгарии [792], Испании [636, 714, р. 340], Турции [586, 587], США [339, р. 24, 34; 409, 644, 652, 718, р. 688; 752] и Бразилии [703]. Имеются также некоторые данные о фазовом распределении галлия в зольных уносах [482, 565, 793] и о выщелачивании из них галлия в натурных условиях или в эксперименте [64, 703, 793].

Например, в технологической цепочке энергоблока № 3 на крупной ТЭС в штате Кентукки, где сжигают малозольные и низкосернистые угли центральных Аппалачей ($A^d = 9.1\%$, $S = 0.72\%$), Ga распределен [339, р. 24, 34] следующим образом, г/т:

70 (зола исходного угля) → 22 (золошлаки – bottom ash) → 67 (грубая фракция уносов) → 110 (тонкая фракция уносов).

Судя по этим данным, Ga сильно отгоняется из угля и конденсируется в летучей золе – тем сильнее, чем мельче ее частицы. Это ведет к значительной атмосферной эмиссии галлия, главным образом твердофазной, в составе «проскока» – тонкой фракции зольного уноса, проскочившего системы золоулавливания.

Если усреднить данные о содержаниях Ga в зольных отходах сжигания карбонового угля пласта Dean, ЮВ Кентукки [644], то получим следующую картину, г/т:

61 (зола исходного угля) ⇒ 26 (золошлаки) ⇒ 41 (экономайзер) ⇒ 41 (уносы, уловленные в двухрядной серии из 8 механических сепараторов) ⇒ 169 (уносы, уловленные в трехрядной серии из 6 электрофильтров).

Налицо отгонка Ga из высокотемпературных зол (1600–1400 и около 335 °C) и конденсация его в уносах по мере снижения температуры (235–203 °C и < 150 °C).

Мерой атмосферной эмиссии галлия может быть *балансовый коэффициент* K_6 в виде $[(Ga_{FA} + Ga_S) - Ga_A]/Ga_A$, выражающий распределение Ga между исходной (лабораторной) золой угля (Ga_A), зольным уносом (Ga_{FA}) и шлаком (Ga_S) [76]. Очевидно, что при отсутствии выбросов $K_6 \sim 0$, при наличии выбросов $K_6 < 0$, а значения $K_6 > 0$ теоретически невозможны и обязаны только погрешностям анализов. Для трех крупных ТЭЦ с пылеугольным сжиганием тощих углей Донбасса и Кузбасса были получены средние значения K_6 , %:

| | |
|--|----------|
| Сжигание с сухим шлакоудалением (FA:S = 0.85:0.15)..... | -66 |
| Сжигание с жидким шлакоудалением (FA:S = 0.60:0.40)..... | -59 |
| В среднем | -62±14 % |

Таким образом, с учетом доверительного интервала, весьма существенная или даже преобладающая доля исходного Ga (от 48 до 76 %), выбрасывается в атмосферу, что подтверждается распределением концентраций Ga между тонкими (≤ 0.05 мм) и грубыми фракциями зольного уноса. Обогащение галлием тонких фракций (до 3.8 раз) показывает, что галлий выбрасывается в основном в составе летучей золы, и меньше – в газовой фазе. Приняв содержание Ga в исходных углях 1–24, в среднем 10 г/т, рассчитали, что при ежегодном сжигании 5000 т угля, годовой выброс Ga составит в среднем 11.3 т.

При коксовании углей эмиссия галлия, по-видимому, меньше, чем при сжигании. Лабораторный пиролиз (900 °C) двух образцов газового угля Павлоградского месторождения Западного Донбасса с исходными содержаниями Ga 6.1 и 7.4 г/т дал следующее усредненное распределение галлия, г/т:

6.8 (исходный уголь) \Rightarrow 4.6 (кокс), 0.03 (надсмольная вода), 0.07 (смола), 1.9 (газ), 0.5 (потери).

Таким образом, около 62 % исходного Ga осталось в коксе, около 28 ушло в газ и всего около 1 % – в смолу. Обработка угля 5 %-ными растворами муравьиной и уксусной кислот позволила увеличить выход Ga в смолу до 18.5–19.5 %, в надсмольную воду – до 2.3 (с соответствующим снижением доли Ga в коксе и газе). Считают, что при такой обработке образуются летучие оксикарбоксилаты галлия, что увеличивает выход Ga в летучие продукты при пиролизе (коксовании) [153].

2.10.10. ВЫВОДЫ

1. Кларк Ga в углях составляет 5–6 г/т, без существенной разницы между бурыми и каменными углями. Золой бурых углей беднее галлием (29 ± 1 г/т), чем золой каменных (36 ± 1 г/т). Поскольку зольный кларк Ga в 2.7 раза выше, чем кларк осадочных пород, Ga аттестуется как элемент средней углефилльности. Распределение его в углях характеризуется относительно небольшой дисперсией, так что содержания по месторождениям и бассейнам редко превышают кларк больше, чем в три-четыре раза.

2. Тем не менее известны бассейны и месторождения с устойчиво повышенным содержанием Ga: до 20–30 г/т угля и до 200–300 г/т золы. Кроме того, высокие концентрации Ga отмечаются в некоторых угольных включениях.

3. В углях присутствуют две формы галлия: $Ga_{орг}$ и $Ga_{мин}$. Если петрографический состав углей сравнительно однородный, то содержания Ga в углях по мере роста зольности нарастают – либо линейно, либо проходя через максимум в области очень зольных углей или углистых пород, что объясня-

ется характерным для всех углефильных элементов сорбционным оптимумом в определенном интервале pH палеоторфяника. Однако в некоторых углях содержание Ga дает и второй максимум: в малозольных углях, обогащенных гелифицированными микрокомпонентами. Тогда угли средней зольности (или соответствующие фракции средней плотности) показывают относительный минимум в сравнении с более или с менее зольными.

4. Есть соображения о том, что фракция $Ga_{мин}$ в некоторых углях не может быть полностью сведена к Ga терригенного глинистого вещества и что часть $Ga_{мин}$, по-видимому, входит в состав аутигенных силикатов. Такими галлиеносными минеральными фазами могут оказаться аутигенные каолинит и/или цеолиты, дисперсно распределенные в угольном ОВ. Поиск таких фаз в галлиеносных углях с помощью техники SEM + EDS представляется актуальной задачей будущих исследований.

5. Аномальное накопление Ga в углях было в основном сингенетичным угленакоплением. Вполне вероятны два вида источников Ga в углях: размыв кор выветривания и вулканогенный (гидротермы и вулканический пепел); геологически наиболее обоснован первый.

6. Примечательным фактом геохимии галлия в углях является сдвиг отношения Ga/Al в пользу Ga, особенно резко проявленный в витренах и угольных включениях. Очевидно, что в сорбционной золе углей соединения Ga-ОВ обладают большей прочностью, чем аналогичные соединения Al-ОВ, другими словами, гумусовое ОВ обладает большим «сродством» к Ga, нежели к Al.

7. При промышленном сжигании углей на ТЭС галлий сильно обогащает зольные уносы. С учетом российского норматива (20 г/т угля и 100 г/т золы), зольные уносы от сжигания галлиеносных углей могут быть реальным сырьевым источником галлия.

2.11. ГЕРМАНИЙ

Германий в углях был открыт В. Гольдшмидтом в 1930 г. [506]. Наиболее современный очерк его геохимии в углях опубликован в нашей монографии [321]. Ниже приведены выводы этой книги.

1. Новая оценка угольного кларка германия, выполненная на основе статистической обработки около 160 тыс. анализов по более чем 200 выборкам, дает цифры, незначительно отличающиеся от рекомендованных нами в 1985 г.: 2.0 ± 0.1 г/т угля и 11 ± 1 г/т золы для бурых, 2.4 ± 0.2 г/т угля и 18 ± 1 г/т золы для каменных углей. Таким образом, несмотря на то, что почти все известные угли с экстремальными содержаниями Ge относятся к бурым, все же на кларковом уровне каменные угли богаче германием, чем бурые. Этот неожиданный вывод был сделан нами еще в 1972 г. – при первой попытке расчетов кларков элементов-примесей в углях.

2. Германий в углях в основном связан с угольным ОВ. Терригенная зола несет только кларковые концентрации Ge, аутигенные сингенетические силикаты, сульфиды и карбонаты его практически не содержат⁷¹. Если пре-

⁷¹ Тем не менее, как показывает пример углей Забайкалья, теоретически нельзя исключать присутствие в некоторых углях пирокластики (или продуктов ее перерождения – в частности, монтмориллонитов) с вышекларковым содержанием германия.

небрежь возможной эпигенетической минерализацией (например, в виде германиеносного сфалерита), то при околокларковом содержании Ge в золе угля, например 20 г/т, отдельные виртуальные (генетические) фракции золы могли бы внести, г/т: $A_{\text{био}}$ 1–2, $A_{\text{класт}}$ 1–2, $A_{\text{конкр}}$ 0,0–0,5, $A_{\text{сорб}}$ 15–18. Такое распределение делает Ge самым органофильным (и одновременно – самым углефильным) элементом в углях.

3. Это свойство Ge обуславливает концентрацию его в золах самых малозольных углей или наиболее легких фракций углей. Поэтому кривые в координатах «содержание Ge в золе – зольность» обычно имеют гиперболическую форму. Однако в угле зависимость содержания Ge от зольности обычно совсем иная: содержания Ge либо не показывают значимой связи с зольностью, либо проходят через максимум на углях некоторой средней зольности, т. е. дают график, типичный для сорбированных (углефильных) элементов и гораздо реже значимо негативно коррелируются с зольностью. Интервал зольности, отвечающий максимальному содержанию Ge («сорбционный оптимум» – [309, с. 88], для разных углей различен.

4. Петрографические компоненты угольного ОВ несут совершенно различные концентрации Ge. Как правило, липоидные микрокомпоненты самые бедные, фюзенизированные несколько богаче, но главными концентраторами и носителями Ge в угле являются гелифицированные микрокомпоненты. Поэтому при прочих равных условиях блестящие угли богаче Ge, чем полублестящие, последние богаче полуматовых, а эти богаче матовых. Указанные закономерности справедливы, строго говоря, только для сингенетичного накопления Ge в углях на стадии торфонакопления или на ранних буроугольных стадиях. В термальном эпигенезе и гипергенезе может возникнуть иное распределение Ge, либо вовсе не зависящее от петрографического состава пласта, либо с обогащением фюзенов, а не витренов и т. п.

5. На фоне этой общей закономерности (связанной просто с исключительной органофильностью Ge) необходимо различать закономерность Ратынского – исключительное концентрирование Ge в структурных гелифицированных микрокомпонентах – телинитах (ксилене, ксировитрене, витрене). Такое распределение очень четко проявлено в бурых углях, где структурные микрокомпоненты представляют собой гелифицированные древесины. Для палеозойских каменных углей эта закономерность может быть не такой ясной, ибо в них витрены могут быть представлены исключительно остатками коровых тканей, ОВ которых не обладает высоким сродством к Ge [309, с. 209].

Химическая природа закономерности Ратынского обусловлена сохранением в структурных микрокомпонентах дериватов лигнина с пирокатехиновой структурой, обладающей свойством к мощному комплексообразованию с германием.

6. Для выявления форм нахождения Ge в углях были проведены десятки экспериментов, с использованием практически всего арсенала методов современных углепетрографии и углехимии. В итоге применения разнообразных методов было установлено, что Ge в углях может содержаться в следующих формах: 1) физически сорбированной на ОВ; 2) связанной с гумусовыми кислотами в виде простых гуматов и фульватов; 3) связанной с гуми-

новыми кислотами в виде комплексных гуматов (хелатов); 4) в виде германийорганических соединений; 5) в порообразующих силикатах (силикогерманаты); 6) в сульфидах (пирит, сфалерит).

7. В вертикальном профиле угольного пласта Ge распределяется крайне неравномерно («закон Зильберминца»): он обогащает слои, прилегающие к почве, кровле и внутрипластовым породным прослоям. Здесь концентрация Ge на мощность 5–20 см может быть на 1–2 порядка выше, чем в центральных пачках пласта. С этим явлением связано и обогащение Ge маломощных пластов и пропластков угля: их можно рассматривать как две слившиеся «контактные зоны».

Проявления «закона Зильберминца» отмечаются в каждом угольном бассейне мира. Они находят достаточно удовлетворительное истолкование в рамках концепции постседиментационного диагенетического накопления Ge в контактной зоне по диффузионному и отчасти – по фильтрационному механизмам в период торфонакопления [309, 314, 226].

Тем не менее в геохимии контактного обогащения углей Ge остается еще много неясного. Имеются соображения о возможности распознавания времени контактового обогащения (седиментогенез – ранний диагенез или же катагенез?) по форме нахождения Ge в угле контактной зоны. Если Ge присутствует в прочно связанной форме $Ge_{орг}$ (комплексные гуматы + германийорганические соединения), то обогащение было ранним, а если в непрочной (адсорбционной), то поздним – когда угольное ОВ было уже неспособно химически взаимодействовать с Ge.

8. В процессе угольного метаморфизма (катагенеза) происходит значительная потеря углями Ge. Поэтому в едином метаморфическом ряду каменные угли высоких марок беднее Ge, чем угли марок Д–Г, антрациты же почти вовсе не содержат Ge. Вместе с тем тот Ge, который удерживается в каменных углях – это наиболее прочно связанный элемент в форме германийорганических соединений (со связями Ge–C). Поэтому, с убыванием по мере метаморфизма валовых содержаний Ge в углях, возрастает доля его металлорганических форм и убывает доля Ge в составе комплексных гуматов. Не исключено, что удастся обнаружить негативную корреляцию содержаний Ge и Cl в углях, так как Ge при повышенных температурах может покидать уголь в форме летучего $GeCl_4$.

9. При гипергенном окислении сернистых углей возможна потеря Ge вследствие вымывания его кислотными водами, возникшими при окислении пирита – картина, описанная в визейском Кизеловском бассейне на Урале [77]. Окисление угольного ОВ кислородом воздуха может приводить либо к потере Ge, либо к вторичному обогащению окисленных углей Ge вследствие появления в них вторичных гуминовых кислот. При этом, согласно Ю.П. Костину [137], каменные угли при окислении только теряют Ge, а бурые могут обогащаться им, если находятся на водоразделах или в верхних частях пологих склонов.

10. Зависимость кларковых содержаний Ge в углях от целого ряда факторов приводит к весьма сложному распределению Ge в угольных пластах и месторождениях. Эта сложность является характернейшей чертой геохимии Ge в углях, отмечавшейся всеми исследователями.

Указанные эмпирические закономерности имеют статистический характер и всегда имеют те или иные исключения. *Всякий раз, когда распре-*

деление Ge «не укладывается» в указанные эмпирические закономерности, это означает действие какого-то неучтенного фактора.

11. Необходимо разграничивать два существенно разных объекта исследования: угли с околоскларковыми и угли с резко аномальными концентрациями Ge. Последние рассматривают как специфические редкометалльные объекты, так называемые «германий-угольные месторождения» [138, 245]. Принципиальная генетическая разница между теми и другими состоит в том, что первые представляли собой многофакторные геохимические системы, в которых действие разных факторов было соизмеримо по силе. Напротив, высокогерманийносные угли формировались в условиях, когда резко доминировал только один фактор – усиленная подача Ge в торфяник или бурогольный пласт. Эти соображения, восходящие к Ю.Е. Баранову [16], заставляют разделять «скларковую» и «рудную» геохимию Ge в углях [309, с. 210; 324].

12. При формировании уникальных германийугольных месторождений, описанных на российском Дальнем Востоке, главным фактором была разгрузка в палеоторфяники [138] или в бурогольные пласты [245] постмагматических термальных вод, обогащенных германием. Площади распространения углей и углистых аргиллитов с наиболее высокими содержаниями Ge контролируются разрывными нарушениями в фундаменте угленосных впадин, проникающими отчасти и в их осадочное выполнение, имеющее возраст от нижнего мела до неогена. Местами наблюдается отчетливое гидротермальное изменение вмещающих пород: окварцевание, карбонатизация, хлоритизация, лейкоксенизация. Во всех случаях Ge-оруденение имеет концентрический характер и приурочено к древним каналам разгрузки германийносных вод.

13. Особый генетический тип представляют экстремальные накопления Ge в угольных включениях – обломках углефицированной древесины, изолированно захороненных во вмещающих породах. В золах угольных включений фиксировались содержания Ge до 5–8 %, а в угольной массе включений – до 1000 г/т.

Концентрации Ge в угольных включениях в основном сингенетичны и связаны с образованием в захороненной древесине в условиях нейтральной и слабощелочной среды дериватов лигнина, обладающих исключительно высоким сродством к Ge. Поэтому захороненные в осадках древесины уже на начальных стадиях их микробиологической и химической деструкции подобно губкам высасывают микрограммовые количества Ge из поровых вод. Расчеты показывают, что при реальных условиях в недрах процессы накопления Ge во включениях могут завершаться за время от немногих тысячелетий до десятков миллионов лет [226, 310, 825].

14. Накопление германия в углях имеет важное промышленное значение, поскольку угли являются наиболее крупным сырьевым источником германия, а его потребление обнаруживает тенденцию к устойчивому росту. Экономически оправданным является попутное извлечение германия из зольных уносов ТЭЦ, сжигающих энергетические угли, а также из продуктов коксования углей. Для германий-угольных месторождений экономически оправдана разработка месторождений только как германиевых (или комплексных германиево-редкометалльных). Необходимые технологии как для попутного, так и для прямого извлечения германия из углей давно разработаны.

Глава 3

КАТИОНО- И АНИОНОГЕННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ-ЛИТОФИЛЫ С ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТЬЮ: Ti, Zr, Hf, Th**, Sn, V**, Nb, Ta, Mo*, W, U**¹, Re

3.1. ТИТАН

Вероятно, первые данные о содержании Ti в углях принадлежит Ч. Уайту, обнаружившему в 1896 г. 0.41–1.55 % Ti в золах пяти углей [798]. Затем последовали сообщения о присутствии до 0.3 % Ti в золе торфов [353] и повышенных содержаниях его (до 2.35 %) в золе углей США.

В 1930-х гг. появились сообщения о необычайных концентрациях Ti в золах английских углей. В 1934 г. в ежегодном отчете британской Fuel Research Board была опубликована цифра 15 % TiO₂ в золе (цит. по: [379]). Однако специальное исследование показало, что титан концентрируется не в угольных пластах, а в витреновых угольных включениях («cauldron», «horse backs»), залегающих в кровле рабочих угольных пластов Нортумберленда и Дархэма и сложенных спрессованными коровыми тканями сигиллярий [581]. По 15 анализам содержание TiO₂ в золах составило 7.0–24.3 %, эти удивительные цифры характеризовали легкие (< 1.35 г/см³) фракции с исключительно низкой зольностью: от 0.09 до 1 %, в среднем не более 0.3. Поэтому в пересчете на уголь даже максимальное содержание Ti не превышает 0.01 %. Впрочем, и это в 2–3 раза выше, чем в витренах из рядом залегающих угольных пластов.

Природа этих накоплений установлена не была. Дж. Джонс и Дж. Миллер склонялись к тому, что это биогенный титан, сконцентрированный (вместе с хромом) вследствие селективного выщелачивания более растворимых компонентов золы. В те годы именно эта идея В. Гольдшмидта была «парадигмой» геохимии угля. Однако когда в послевоенные годы выяснилось, что угольные включения концентрируют не только Ti и Cr, но и многие другие элементы-примеси, которые явно не могли накопиться в столь высоких количествах при жизни растений [310, 311], стало ясно, что и Ti в английских витреновых включениях имеет миграционную, а не реликтовую природу.

3.1.1. ОСОБЕННОСТИ ГЕОХИМИИ TI В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА

В зоне гипергенеза Ti как типичный элемент-гидролизат малоподвижен. В диапазоне pH 4.1–8.0 средние содержания Ti в водах не превышают

¹ Отмеченное одной звездочкой – элементы, рассмотренные в монографии «Токсичные элементы-примеси в углях» [328], двумя звездочками – более подробно в отдельных изданиях [316, 319, 329].

Таблица 65

Содержание Ti в ультрапресных мерзлотно-болотных водах Норильского района
(взято у С.Л. Шварцева, 1998 г. [296, с. 29])

| Показатель | Воды в некарбонатных породах, n = 78 | Воды в карбонатных породах, n= 49 |
|-------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|
| pH | 6.0 (4.8–6.9) | 6.9 (6.2–7.4) |
| Минерализация, мг/л | 98.7 (33–254) | 128 (57–75) |
| C _{орг} , мг/л | 25.1 (11.1–43.9) | 21.4 (7.2–27.1) |
| Ti, мкг/л | 1.7 (0.5–6.0) | 0.9 (0.1–2.0) |

34–44 мкг/л. Энергичные миграции происходят или в очень кислых средах (ореольные воды сульфидных месторождений, термальные вулканические воды), или в очень щелочных, где гидролизу Ti препятствует образование им комплексов с F и в меньшей степени – с ОВ [142]. Необходимо подчеркнуть также явную способность Ti к миграциям в болотных ландшафтах, где содержание органических комплексообразователей настолько велико, что может сильно сдвигать pH гидролиза Ti в большую сторону.

По данным для пресных вод 10 тропических и субтропических регионов (средняя минерализация 185 мг/л и pH 6.4), общее среднее содержание Ti составляет 3.3 мкг/л при колебаниях средних от 2.3 (влажная саванна) до 3.8 мкг/л (субтропические леса) [296, с. 73]. В болотных водах умеренно-влажного климата (средняя минерализация 89.5 мг/л и pH 5.7) среднее содержание (кларк) титана по оценке С.Л. Шварцева составляет 2.1 мкг/л [296, с. 109].

В Норильском районе [296, с. 29] имеется некоторое различие состава болотных вод в разных вмещающих породах (табл. 65). Как видно, менее кислые болотные воды в карбонатных породах сильнее минерализованы, но беднее титаном.

В кислых хлоридных гидротермах вулканических областей содержание Ti достигает 2–3 мг/кг, в природных фумарольных конденсатах Курил доходит до 37.5, а в платформенных рассолах эвапоритовых толщ – до 27–31 [18].

Легкий гидролиз титана ведет к попаданию его в гипергенные минералы. В частности, отмечали постоянное присутствие Ti в гипергенных минералах Белоруссии (лимоните, фосфатах, глинистых минералах) в концентрации 1450–2000 г/т. Гидролизированный титан проявляет замечательные свойства. По свидетельству В.А. Кузнецова и В.А. Генераловой (см. ссылки в [146, с. 118]), гель TiO_2 с плотностью 0.5 г/см³ имеет пористость 85 % и удельную поверхность 600 м²/г. Вследствие этого он является превосходным сорбентом и, в частности, формирует на своей поверхности аморфные слои SiO_2 и Al_2O_3 . Согласно этому же источнику, сорбционная емкость водного гидроксида титана вида $TiO_2 \cdot 9H_2O$ к уранил-иону UO_2^{2+} составляет $2.43 \cdot 10^{-4}$ моль/г [146, с. 121]. В пересчете на концентрацию урана это составит колоссальную величину 5.88 % U!

Титан содержится в золах наземной растительности, больше в бриофитах (0.2 %), чем в сосудистых (0.03 %) [740], а в среднем, как полагают [267], в количестве 0.1 %. В почвах содержания Ti ниже, чем в глинистых породах – около 0.3 % [768, р. 185]. Растения на торфяно-болотных почвах Белоруссии содержат в среднем 100 г/т Ti, на почвах всех видов в среднем 240, что дает невысокий КБП от 0.10 до 0.36 [146, с. 120]. Эти данные показыва-

ют, что возможный вклад первично-растительного $Ti_{\text{био}}$ в углях следует расценить как очень незначительный. В морской биоте Ti накапливается относительно сильнее: в сухом тотальном планктоне содержится 25 г/т Ti , что дает очень высокий КБП = $2.5 \cdot 10^4$ [330, с. 11].

Взаимодействие титана с гумусовым ОВ

Гумусовое ОВ в отношении титана может выполнять как транспортную, так и барьерную функцию. В первом случае образуются способные к миграции растворимые комплексы Ti -ФК или Ti -ГК, во втором – нерастворимые комплексы Ti -ГК.

Установлено, что в слабокислой среде Ti реагирует с карбоксильными группами, а в щелочной – с оксигруппами ГК. В экспериментах белорусских геохимиков [121] изучалось взаимодействие титана (15 % $TiCl_4$) с ГК (1 г/л). В согласии с данными других исследований было выяснено, что максимум поглощения титана из раствора соответствует сильнокислой среде (рН 2) и составляет 5.3 мг-экв Ti /1 г С. В условиях же, приближенных к природным (рН 4–7), титан образует с ГК растворимые металлоорганические комплексы, содержащие 2.1 мг-экв Ti /1 г С [146, с. 123]. В пересчете на ГК (принимая, что ГК содержит около 50 % С), получим около 3.2 % и 1.3 % Ti соответственно. Таким образом, гумусовое ОВ способно к мощной концентрации титана.

О том, что Ti способен к миграции в торфяных водах, свидетельствовали также известные эксперименты А.П. Виноградова [52], проведенные им в целях выяснения генезиса бокситов. Эксперименты проводились путем промывания на фильтре смеси свежесаженных гидроокисей Si , Al , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} в течение суток растворами гумусовых кислот в присутствии восстановителя (SO_2). Определение Ti в фильтрате показало, что в раствор переходило до 7.4 % Ti . Таким образом, гумусовое ОВ способно эффективно выполнять транспортную функцию в отношении титана.

Естественно, что для его геохимии в углях основное значение имеет не транспортная, а барьерная функция гумусового ОВ. Еще в 1956 г. В.В. Щербина уверенно допускал реальность гуматных комплексов Ti , опираясь на отмеченный выше факт экстремального его накопления в золе английских угольных включений. В дальнейшем он прямо указал на фенольные гидроксилы как фактор накопления Ti в углях [305, с. 85].

Серия экспериментов Гр. Ескенази [442] показала способность ГК, торфов и мацералов бурых углей поглощать Ti из раствора. Например, из раствора с концентрацией Ti 54.7 мг/л торф извлекал до 60 % всего Ti , а концентрация в торфе достигала 0.33 %. Однако вследствие гидролиза опыты удалось провести только в очень кислой среде при рН не выше 2. По ряду признаков поглощение имело характер не очень прочной хемосорбции, которая заметно усиливалась с увеличением продолжительности опыта: «Это показывает, что Ti медленно образует стабильные химические связи» [442, р. 223]. Впрочем, в другой работе был сделан вывод об устойчивых комплексных соединениях Ti с органическими лигандами [81]. Эта разница в оценках неслучайна и вызвана тем, что условия экспериментов весьма далеки от природных – как по рН, так и по концентрациям Ti в растворе. В такой ситуации следует больше полагаться не на эксперимент, а на геологические данные, которые, как мы увидим ниже, надежно свидетельствуют о реальном присутствии в углях формы $Ti_{\text{орг}}$.

Титан в торфах

В торфах бывшего СССР содержится в среднем 250 г/т Ti [302, с. 124]. В торфах юга Западной Сибири, в среднем по 2257 анализам, содержание Ti 574 г/т [160] (вероятно, в золе).

В низовьях р. Фрээр, Британская Колумбия (Канада), имеются две заболоченные области: в нижней дельте (0–6 км от берега моря) и в верхней дельте (6–12 км). В первой доминируют осоковые торфы, во второй есть и сфагновые. Нижние торфяники формировались в солоноватоводной обстановке, в них заметно выше pH. В минеральном веществе этих торфов доминируют терригенные минералы: кварц, полевые шпаты, гидрослюда, тогда как в верхних торфах появляется заметное количество каолинита. Содержание титана в торфах и подстилающем их глинистом субстрате обнаруживает некоторую зависимость от фаций торфонакопления (табл. 66).

Выясняется, что пресноводные глины с каолинитом заметно богаче титаном, чем солоноватоводные без каолинита. Это же различие сохраняется для осоковых торфов (но сфагновый торф беднее титаном). При этом содержание титана в золе пресноводного осокового торфа втрое выше, чем в подстилающих его глинах. Это значит, что такая глина (если бы она нацело составляла золу торфа) не может обеспечить содержание титана в торфе. Следовательно, существовал механизм его накопления в торфе: а) либо в форме $Ti_{орг}$, б) либо в форме какого-то минерального носителя, *отличного от того, который имеется в терригенной золе*. Таким минеральным носителем может быть, например, TiO_2 в составе аутигенного каолинита. Другими словами, мы должны допускать, что один и тот же аутигенный минерал (каолинит) в породах почвы торфяника (будущего угольного пласта) и в самом торфе имеет различный химический состав, в частности – последний богаче титаном. Это важное заключение может быть распространено и на некоторые другие элементы-гидролизаты (такие как Ga, Th, Zr и легкие РЗЭ).

В евтрофном торфянике Keerphills Fen (Альберта, Канада) мощностью 290 см отмечено накопление Ti в слое, обогащенном пепловым материалом (интервал 240–264 см от поверхности): 200 г/т против 120 и 181 в перекрывающем (224–40 см) и подстилающем (264–270) слоях торфа. Источником

Таблица 66

Зольность (LTA), pH и содержания Ti в солоноватоводных и пресноводных дельтовых торфяниках р. Фрээр (Британская Колумбия)

(составлено по данным Р. Бустина и Л. Лауэ, 1987 г. [384, р. 444])

| Материал (число проб) | LTA, %* | pH | Ti, г/т | |
|-------------------------------------|---------|-----|---------|--------|
| | | | торфа | золы** |
| Глины солоноватоводные (9) | 83.68 | 4.5 | 385 | 460 |
| Глины пресноводные (7) | 79.72 | 3.8 | 552 | 692 |
| Торф осоковый солоноватоводный (11) | 34.06 | 4.1 | 167 | 490 |
| Торф осоковый пресноводный (15) | 13.26 | 4.1 | 260 | 1960 |
| Торф сфагновый пресноводный (8) | 7.35 | 3.7 | 59 | 803 |

* LTA – низкотемпературная зола (low temperature ash), получаемая в высокочастотной кислородной плазме [309, с. 20].

** Наш пересчет.

тефры («типа Mazama») считают извержение вулкана Crater Lake (штат Орегон в США), произошедшее 6800 лет назад [394].

3.1.2. ОЦЕНКИ УГОЛЬНЫХ КЛАРКОВ

Вычисленные в 1985 г. кларки Ti в углях составляли 500 ± 30 и 500 ± 100 , а для зол 2600 ± 300 и 4600 ± 300 г/т соответственно для бурых и каменных углей.

По не очень понятным причинам, наши оценки 1985 г. получились существенно более низкими, чем вычисленные другими авторами раньше или позже. Например, средние цифры для углей США – 800 г/т [470], бывшего СССР – 600 [117], для Австралии ~ 900, для стран ЕС – 700 [768, р. 185]. Среднее геометрическое содержание Ti в 46 китайских углях также намного выше нашей прежней оценки и составляет 1686 (108–6460) г/т [723]. По данным 874 анализов ближе не охарактеризованных китайских углей, фоновые содержания Ti находятся в интервале от 150 до 1800 г/т при среднем арифметическом 800 [557, р. 45].

3.1.3. НОВЫЕ ОЦЕНКИ

Новый расчет кларков Ti, выполненный М.П. Кетрис в 2005 г., показал, что подключение к оценке большого количества новых анализов по ранее слабо изученным (или вовсе не изученным) углям привело к следующим результатам (рис. 26):

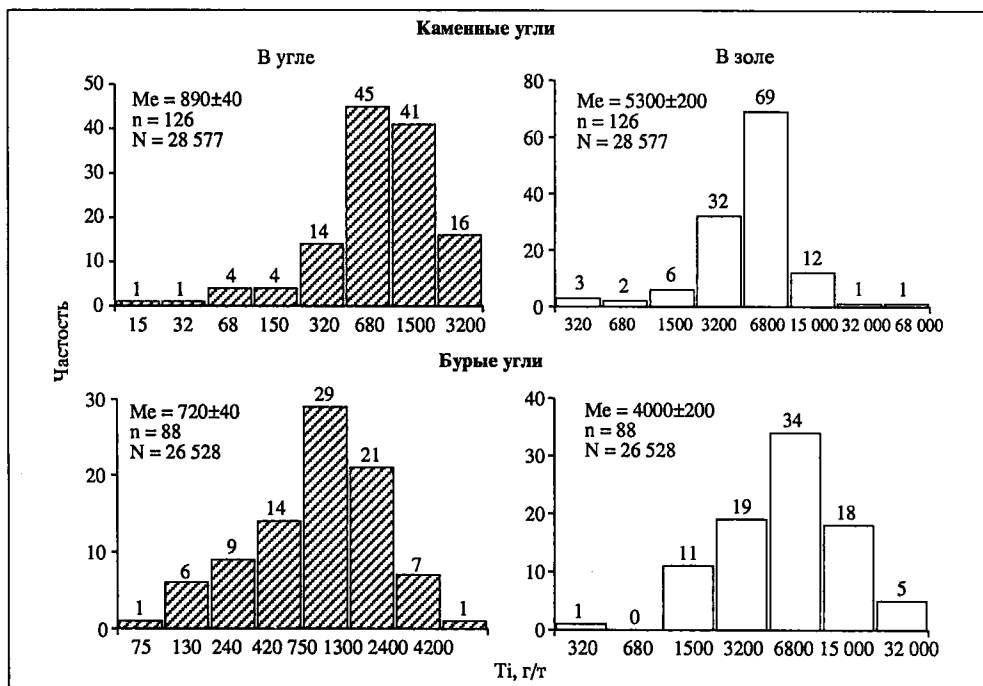


Рис. 26. Частотное распределение Ti в углях мира.
N – число анализов, n – число выборок, Me – медианное содержание

бурые угли (88 выборок, около 26.5 тыс. анализов): 720 ± 40 (уголь) и 4000 ± 200 (зола);

каменные угли (126 выборок, около 28.6 тыс. анализов): 890 ± 40 (уголь) и 5300 ± 200 (зола).

Таким образом, кларки Ti в углях значимо повысились. Повысился и средний зольный кларк ($3600 \text{ г/т} \Rightarrow 4650 \text{ г/т}$). В то же время, в согласии с прежними оценками и сами каменные угли и их зола – в среднем богаче титаном, чем бурые.

Коэффициент углефилльности Ti

Принимая кларк Ti в осадочных породах 3740 г/т [68] и общий зольный кларк 4650 г/т, получим значение зольного КК Ti (коэффициента углефилльности) равное $4650/3740 = 1.2$. Таким образом, на уровне мировых угольных кларков титан аттестуется как *умеренно углефильный элемент*.

3.1.4. НЕКОТОРЫЕ ТИТАНОНОСНЫЕ УГЛИ

Несмотря на то, что средний зольный КК титана чуть больше единицы, во многих странах известны угли, золы которых заметно обогащены титаном против кларка осадочных пород. Однако вследствие относительно высокого кларка Ti для него нехарактерны резкие аномалии. Например, при средних содержаниях Ti в карбоновых каменных углях Остравско-Карвинского бассейна Чехии 0.86–0.94 % на золу, максимальное содержание составляет всего 1.05 % [596].

Россия: разные угли

Фоновое содержание титана в углях бывшего СССР В.Р. Клер оценивал цифрой 600 г/т, «локально-высокое» – 5000–10 000 и предельное – 25 000 [117, с. 68]. Ранее было установлено, что среди *буроугольных* месторождений богаты титаном визейские угли Подмосковского бассейна, юрские Северо-Сосьвинского [60, 274], триасовые Челябинского [274, 335] бассейнов, палеогеновые – Южноуральского [290], юрские – Иркутского [294], некоторые угли на Дальнем Востоке и в Приморье [335]. Среди *каменных* углей богаты титаном некоторые пермские угли Кузбасса [60], меловые – Приморья [112], визейские – Тениз-Коржункульского бассейна Казахстана [335] и др.

Согласно российскому нормативу 1996 г., в качестве «минимального содержания, определяющего возможную промышленную значимость товарных энергетических углей», принято содержание Ti 1500 г/т угля и 7500 г/т золы [89, с. 14]. Если верить этим цифрам, то всего лишь двукратное превышение кларкового уровня уже делает угли интересными по титану (!!).

Приведем только два примера юрских бурых углей, обогащенных титаном.

Сосьвинско-Салехардский бассейн. Как видно из табличных данных А.Н. Сухорукова [262, табл. 119 на с. 416], содержание TiO_2 в золе юрских бурых углей Оторьинского месторождения достигает 7.8 %.

Канско-Ачинский бассейн. При несколько повышенном среднем содержании Ti в углях нижней (макаровской) свиты 718 г/т, аномальные содержания достигают 2000 г/т [278, с. 84].

Украина: разные угли

Относительно обогащены титаном угли Днепровского [335] и некоторые карбоновые каменные угли Львовско-Волынского бассейнов [17].

Казахстан: разные угли

Обогащены титаном юрские бурые Карагандинского бассейна [63, с. 273] и визейские каменные угли Тениз-Коржункульского бассейна [335].

Англия: третичные лигниты

Довольно богаты титаном молодые бурые угли [396].

Польша: карбоновые каменные угли

Обогащены титаном золы некоторых из каменных углей Верхнесилезского бассейна [698].

Чехия: карбоновые каменные угли

Накопления титана отмечены в золе некоторых углей Остравско-Карвинского бассейна [596], который является продолжением Верхнесилезского бассейна Польши.

Германия: неогеновые бурые угли

Накопления титана отмечены в плиоценовых углях Гессена [683].

Болгария: разные угли

Как показала Гр. Ескенази, целый ряд угольных месторождений этой страны довольно богат титаном [81]. Например, в суббитуминозных углях нижнего пласта А в Перникском бассейне в среднем по 34 пробам содержится $\sim 1163 \pm 101$ г/т Ti (уголь) и 4785 ± 392 г/т Ti (зола) [614, р. 311]. Зола высокозольных ($A^d \sim 40\%$) карбоновых антрацитов Свогенского бассейна в Болгарии обогащена титаном в 2.2–2.7 раза против зольного кларка для каменных углей: 1.01–1.32 % по трем пластам. Повышено содержание Ti и в углистых аргиллитах (0.53–0.72 %), и в золе маломощных угольных прослоев над верхним пластом III (0.9 %, $A^d = 47.2\%$).

Турция: неогеновые товарные лигниты

Из девяти угленосных районов Турции несколько повышенными содержаниями титана выделяются товарные лигниты Эгейского региона: по данным 64 анализов среднее содержание Ti здесь составляет 1290 (150–10 700) г/т и 5000 г/т в пересчете на золу. Максимальное содержание Ti отмечено в регионе ЮВ Анатолии: 1800 г/т угля или 6545 г/т в пересчете на золу [779, р. 651, 653]. Содержания Ti в нижнеплиоценовых лигнитах месторождения Kalburcağı (бассейн Kangal в Анатолии, на востоке Турции) повышены: средние содержания по 8 пластовым и 59 керновым пробам (два пласта) составляют 1223 и 1517 г/т соответственно [586, р. 83].

ЮАР: карбоновые каменные угли

Еще с 1950-х гг. были известны концентрации титана в золах каменных углей. Так, в легких фракциях коксовых углей ЮАР при исходной зольности 11.2 % и содержании TiO_2 1700 г/т угля (1.53 % на золу), во фракции плотностью < 1.30 г/см³, содержание TiO_2 составило 2000 г/т угля и 8.69 % на золу [623].

Китай: верхнепермские каменные угли

На западе провинции Гуйчжоу из десятков пластов на 10 верхнепермских месторождениях каменных углей были взяты 71 среднепластовые бороздовые пробы. По сравнению с геохимическим фоном

для китайских углей, среднегеометрическое содержание Ti здесь повышено и составляет 1700 г/т при колебаниях от 300 до 21 000. Максимум зафиксирован в пласте № 9 на месторождении Shining в угле с $A^d = 35.02\%$ и $S_{tot} = 0.32\%$. Здесь по 15 среднепластовым бороздовым пробам среднее содержание TiO_2 в золе составляет 3.5 % [415, 416].

США: разные угли

Накопления титана в золе карбоновых каменных углей Аппалачей известны давно, в частности – в углях Западной Вирджинии [472, 538]. В последние годы коллективом под руководством Дж. Хауэра интенсивно изучаются аппалачские угли в юго-восточной части штата Кентукки, служащие топливом для нескольких крупных ТЭС. Например, зола эксплуатируемого угольного пласта Manchester в графстве Clay (средняя мощность 0.65 м (0.48–0.74) и средняя зольность 5.4 % (3.79–7.11) по данным опробования в пяти горных выработках содержит 0.60–2.03 % TiO_2 . Максимум зафиксирован в угле с наиболее глиноземистой золой ($Al_2O_3 = 37.22\%$), в котором в составе минеральных примесей резко доминирует каолинит (73.2 %) [732]. Очевидно, что концентратом титана в этих углях является именно каолинит.

Секционное опробование эоценового лигнитового пласта мощностью около 41 фута (включая два партинга в нижней части пласта, мощностью 2 и 1 фут) расположенного примерно в 30 км к СВ от г. Сакраменто, в окрестности знаменитого золоторудного пояса Mother Lode, где добычу руд золота, меди и других металлов вели еще в 19-м столетии, выявило высокие содержания титана. Они составляют в среднем 3.0 % в золе и достигают 4.2 % TiO_2 [475].

3.1.5. УГОЛЬНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ

Среди титаноносных углей особый тип составляют угольные включения «битуминозного» типа с характерной «ванадиевой» ассоциацией элементов-примесей (V, Cr, Ni, Ti). Напротив, включения с «германиевой» ассоциацией несут относительно мало Ti [310, 314]. Выше уже отмечалось, что особенно широкую известность получили факты экстремального накопления титана в золе легких фракций ($< 1.35 \text{ г/см}^3$) английских «колдронов», где был зафиксирован несомненный «мировой рекорд» содержания TiO_2 – 24.3 % ! [581].

В среднем по 12 выборкам (1170 анализов) золы угольных включений содержат $8600 \pm 3200 \text{ г/т Ti}$ [311, с. 106], что примерно вдвое выше зольного кларка Ti для углей в пластах. Например, в золе углефицированного ствола, сложенного витреном ($A^d = 6\%$) и захороненного в нижнемеловых дельтовых песках на р. Чаакыйя (Прикутский район Ленского угленосного бассейна), содержится 24 600 г/т Ti [310]. Сравнение содержания Ti в золе включения витренизированной древесины (обломок ствола, $3.5 \times 0.15 \text{ м}$) с геохимическим фоном во вмещающих олигоценовых туфах (д. Тополово, Восточные Родопы, Болгария) [456] позволяет вычислить зольный КК:

| | |
|---|----------|
| Зола включения (3 пробы со средней зольностью 20.3 %) | 5019 г/т |
| Туф | 2562 г/т |
| Зольный КК | 2 |

Как видим, и в данном конкретном случае зольный КК Ti заметно выше по сравнению с кларковым зольным КК для бурых углей, составляющим около 1.2. Интересно сравнить содержание Ti в витренизированных древесных включениях и в витрене из пластов на олигоценовом буроугольном месторождении Волче Поле [456]. Сравнение показывает, что углефицированная древесина по сравнению с витреном из пластов богаче титаном в 2.7–3.2 раза.

В золе лигнитизированной древесины, захороненной в плиоценовых галечниках вскрыши Павловского буроугольного месторождения в Приморье, в среднем по анализам 12 образцов определено 5000 г/т; максимальное содержание достигает 9000 г/т. В числе минеральных и микроминеральных фаз отмечены: перовскит $CaTiO_3$, таусонит $SrTiO_3$, титанат бария $BaTiO_3$ и предположительно хонгвиит TiO [254]. Эти данные показывают, что Ti может поглощаться захороненной древесиной уже на очень ранней стадии ее углефикации.

3.1.6. ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ

Накопленные данные показывают, что в разных углях углефилльность Ti проявлена по-разному. В одних углях он выступает как существенно терригенный компонент, не показывая существенных обогащений золы, или даже находясь в ней в дефиците по сравнению с вмещающими породами [33, 108, 137, 167, 168, 170, 171, 307, 333, 371, 372, 615, 631, 676, 683, 702, 722]. В других же Ti концентрируется в золах и в легких фракциях углей, что доказывает присутствие в угле существенных количеств $Ti_{орг}$ [2, 545, 566, 604, 623, 654, 687, 840]. Например, с помощью новейшей методики XAFS-спектроскопии (тонкоструктурные спектры рентгеновской абсорбции) было показано, что Ti в угле отчасти может входить в состав иллита, а отчасти присутствовать в форме $Ti_{орг}$ [563].

Соотношение виртуальных фракций или модальных форм

Имеющиеся данные показывают, что соотношение виртуальных (генетических) фракций титана – кластогенной ($Ti_{к\text{ласт}}$) и сорбционной ($Ti_{сорб}$), или модальных форм нахождения – минеральной ($Ti_{мин}$) и органической ($Ti_{орг}$) весьма изменчиво для разных углей. О таких соотношениях можно косвенно судить на основании изучения корреляционных связей титана с зольностью (а также с характерными химическими элементами) и распределения титана по плотностным фракциям углей. В последние годы появляется все больше прямых определений формы титана путем микрозондовых анализов отдельных петрографических компонентов углей.

В углях Печорского бассейна соотношение виртуальных фракций $Ti_{сорб}$ и $Ti_{тер}$ зависит от фациальных обстановок угленакопления. На Воркутском месторождении в более зольных углях пласта i_4 отношение $Ti_{сорб}:Ti_{тер} \sim 1:2.5$, а в менее зольных углях пласта Мощный только 1:6 [225]. Это можно объяснить более окислительной и более щелочной обстановкой торфонакопления в первом случае. «Пороговая зольность», выше которой количество $Ti_{сорб}$ в углях сходит до нуля, составляет около 70 %, а оптимальная зольность, при которой фиксируется максимум $Ti_{сорб}$ – около 35 %.

В пяти профилях на действующих шахтах было проведено секционное опробование пенсильванского пласта Lower Kittanning, а также со-

проводящих его пород – сланцев кровли и каолинистых андерклев в его подошве [735]². Анализы показали, что в трех профилях титан обогащает золу угля по сравнению с породами кровли – несомненное свидетельство добавок аутигенной фракции $Ti_{\text{сorb}}$. В то же время, золы углей обеднены титаном по сравнению с андерклеями – свидетельство преимущественно каолининовой формы нахождения титана.

Флотационное обогащение каменного угля из пласта № 9 в Кентукки дало концентрат и хвосты с зольностью соответственно 3.6 и 84 % и содержаниями Ti 711 и 2797 г/т. Исследование формы нахождения титана с помощью ультрасовременного спектроскопического метода HANES (X-ray absorption near-edge structure) показало, что в хвостах доминирует $Ti_{\text{мин}}$ в составе иллита, а в концентрате – $Ti_{\text{орг}}$, связанный с кислородными функциональными группами угольного ОВ [563].

Согласно П. Зубовику, *средняя величина* сродства Ti к угольному ОВ, определенная путем фракционирования углей США по плотности («organic affinity»), очень высокая (78 %) – практически такая же, как у галлия, бора и ванадия [837].

В юрских суббитуминозных углях месторождения Division Mountain (Юкон, Канада), в ряду нарастания средней зольности (A^d , %) «уголь 19.1 \Rightarrow углистые породы 46.4 \Rightarrow партинги 84.8», содержания Ti (%) также нарастают: 0.19 (0.06–0.36) \rightarrow 0.5 (0.3–0.74) \rightarrow 0.57 (0.43–1.0) [356, р. 30]. Однако разница в содержаниях Ti между углистыми сланцами и партингами намного меньше разницы в их зольности. Это указывает на вероятный вклад фракции $Ti_{\text{сorb}}$ в углистые породы. Вполне вероятно, что эта фракция представлена не только (и не столько?) формой $Ti_{\text{орг}}$, сколько формой $Ti_{\text{мин}}$ (в каолините?).

В то же время в других углях концентрации и вклад $Ti_{\text{сorb}}$ более значительны. Как правило, это угли, обогащенные титаном. Например, почти вдвое больше Ti в золах «органической» (< 1.9 г/см³) фракции углей Алакульского месторождения в Казахстане, чем в золах «минеральной» [2].

В ксиленах из болгарских бурых углей была установлена позитивная корреляция между содержанием Ti и зольностью. Поскольку ксилены практически лишены терригенной золы, то такая корреляция трактуется как доказательство сорбционного Ti [81]. Возможный предел концентрации $Ti_{\text{сorb}}$ дает содержание Ti в «гелинитах», т. е. продуктах предельного остуднения растительных тканей. На болгарском буроугольном месторождении Марица-Восток «гелиниты» содержат 1350 г/т Ti по сравнению с 1150 в рядовом угле [81]. Для бурых углей немецкого месторождения Нидерлаузиц эта разница намного больше: в гелинитах 100–150 г/т против 30–40 в рядовых углях [753, 754].

Химическая природа фракции $Ti_{\text{сorb}}$

Для бурых углей форма $Ti_{\text{орг}}$ достаточно достоверно определяется путем процедуры селективного выпщелачивания. Так, из лигнитов Северной Дакоты и Техаса ($A^d = 9.5$ и 24.5 %), а также из суббитуминозного угля Монтаны ($A^d = 4.9$ %) с исходными содержаниями Ti 185, 1410 и 280 г/т, в 1М HCl было извлечено соответственно 12, 29 и 55 % от исходного содержания. Этот Ti трактуется как ионообменная форма $Ti_{\text{орг}}$, связанная с карбоксильной группой [360]. На эоценовом буроугольном месторождении Марица-Восток в

² Подробнее об этих профилях см. разд. 1.5. «Стронций», с. 47.

Болгарии доля $Ti_{мин}$ (т. е. титана, извлекаемого смесью $HCl + HF$) составляет 45–67 %, а доля $Ti_{орг}$ (переходящего в щелочную вытяжку и остающегося в угле) соответственно 55–33 %. При этом в составе формы $Ti_{орг}$ доминировала фракция гуминовых кислот (6–25 %) или остаточного угля (16–24 %) и меньше всего приходилось на фракцию фульвокислот (3.5–11.4 %) [81, с. 186].

Суждения о наличии формы $Ti_{орг}$ в каменных углях гораздо менее достоверны. Косвенным указанием на нее считают вполне ощутимое содержание Ti в синтетической нефти, получаемой из угля путем каталитической гидрогенизации [499]. Так, в нефтях, полученных при гидрогенизации трех углей США, содержалось 0.5–6 г/т Ti , что при зольности продукта 0.015–0.090 % дает в пересчете на золу до 7.5 % Ti . С помощью методики рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) в витрините был обнаружен дисперсно-распределенный Ti , что рассматривается как прямое указание на форму $Ti_{орг}$ [654].

Судя по результатам последовательного трехступенчатого селективного выщелачивания в сочетании с микроволновой обработкой ($5M\ HCl + 40\ \% HF \rightarrow HNO_3 \rightarrow HCl + HF + HNO_3 + H_3BO_3$) шести стандартных образцов английских углей, титан в основном уходит в первую вытяжку, т. е. присутствует в несulfидной минеральной форме; однако заметная часть титана переходит и в третью вытяжку, где возможно растворение как $Ti_{орг}$, так и микроминеральных Fe– Ti оксидных фаз. На последнее указывает сходное распределение железа [347]. Содержания Ti в соответствующих вытяжках в пересчете на уголь составляют, г/т: (82–2359) \rightarrow (3–28) \rightarrow (25–488). В одном образце английского угля из валового содержания титана 449 г/т в составе ОВ и/или тонкодисперсных (микронных) минеральных фаз титана содержалось 273 г/т Ti [624].

В трех образцах энергетических углей Австралии и США комплексным методом (гравитационной сепарации и последовательного селективного выщелачивания) было полуколичественно оценено фазовое распределение титана между ОВ и МВ, а также по минералам МВ [715]³. Только в одном угле резко доминирует минеральная форма ($Ti_{мин}$) – 88 %, в двух других $Ti_{мин}$ и $Ti_{орг}$ находятся в соизмеримых количествах (61:39, 43:57), причем во всех углях минеральным носителем титана являются глинистые минералы.

Доминирование силикатной формы

Давно известно, что каолиниты содержат титан. Как было показано в тонком исследовании Ч. Уивера (1976 г.) титан в каолините в основном присутствует в форме шариков анатаза диаметром всего 0.05–0.10 мкм. Предполагается, что первоначальной формой анатазовых микросфер был аморфный гель $Ti(OH)_4$ [325, с. 88]. Есть все основания думать, что таковы и каолиниты в углях – минералы по преимуществу аутигенные (см. [324, с. 93]). На такую, «силикатную» форму титана может указывать корреляция его с золообразующими элементами.

Так, в золе вестфальских каменных углей Нортумберленда содержание TiO_2 в среднем составляет 1.30 %. Корреляция TiO_2 – SiO_2 и TiO_2 – Al_2O_3 указывает, как полагают, на вхождение Ti в состав глинистых минералов [345].

³ Подробнее об этих углях см. разд. 1.1. «Литий», с. 17–18.

В визейских отложениях углей Южного Тимана в ряду нарастающей зольности «угли → углистые аргиллиты → слабоуглистые аргиллиты» содержания Ti в породе растут (0.22 → 0.23 → 0.44 %), а в золе проходят через минимум (0.56 – 0.39 – 0.56 %). Такое распределение указывает на присутствие некоторого количества $Ti_{\text{сорб}}$, но главным носителем его здесь является терригенный каолинит. Также и в русских карбоновых углях максимальные содержания Ti, достигающие 2.0–2.5 %, отмечены в углистых аргиллитах с зольностью 53–79 % [806].

В нижнемеловых германиеносных углях Тарбагатайского месторождения (Западное Забайкалье) по 6 пробам содержания Ti составляют от 130 до 1100 г/т угля. Накопление Ti в высокзолых фракциях угля (до 3000 г/т) и в углистом аргиллите (3400 г/т) [200, с. 408–409] указывает на доминирование формы $Ti_{\text{мин}}$.

В товарных каменных углях и антрацитах Бельгии [365, р. 148], сгруппированных нами по их назначению в ряд нарастающей зольности, содержание Ti в угле нарастает по мере роста зольности, а в золе остаются примерно постоянными. Это указывает на полное доминирование здесь виртуальной фракции $Ti_{\text{клас}}$.

В суббитуминозных углях нижнего пласта А в Перникском бассейне в среднем по 34 пробам содержится ~ 1163±101 г/т Ti (уголь) и 4785±392 г/т Ti (зола) [614, р. 311]. Содержание титана несколько превышает зольный кларк для бурых углей, что можно связывать с тем, что глинистое вещество здесь существенно каолинитовое.

По 16 анализам среднекарбоновых (12) и нижнепермских (4) углей, пород почвы, кровли и партингов из крупнейшего в Китае угледобывающего карьера Antaibao (провинция Шаньси), содержание Ti составляет от 0.11 (малозольный уголь) до 1.30 % (партинг в среднекарбоновом пласте 11). Позитивная корреляция $Ti-Al_2O_3$ ($r = 0.61$), K_2O-SiO_2 ($r = 0.66$), $SiO_2-Al_2O_3$ ($r = 0.91$) при отсутствии таковой между K_2O и Al_2O_3 показывают, что носителем титана является здесь каолинит (а не иллит) [635, р. 57].

В 35 образцах пермских каменных углей Нового Южного Уэльса (бассейн Gunnedah, Австралия) средние содержания Ti составляют 1577 г/т при колебаниях в пределах 288–5195 г/т. Была выявлена четкая корреляция содержаний Ti и каолинита в углях; расчет по уравнению регрессии показал, что в среднем каолинит должен содержать 1.5 % Ti или 2.5 % TiO_2 . Известно, что в каолините не более 15 % всего Ti может изоморфно замещать Al в кристаллической структуре, а остальной Ti присутствует в форме микровключений анатаза. Вследствие этого титановый модуль ТМ (TiO_2/Al_2O_3) в углях явно повышен по сравнению с типичным значением для вмещающих пород угленосной толщи и составляет в среднем 0.075, достигая в максимуме 0.358. Поскольку подавляющая часть каолинита в этих углях аутигенная, титан должен был входить в состав каолинита при формировании последнего. Полагают, что TiO_2 осаждался из кислых растворов в местах локального повышения pH. Предположительно часть Ti – терригенная, а часть – пирокластическая. Вместе с тем, прямая регрессии Ti на каолинит при нулевом содержании каолинита отсекает на оси ординат отрезок, равный 500 г/т Ti. Очевидно, что этот титан – не каолинитовый и находится либо в форме обломочного рутила, либо в форме $Ti_{\text{орг}}$ [802].

При глубоком разделении каменных углей Иллинойса с выделением 8–9 фракций, Ti скапливается в высокзолной фракции плотностью > 1.60 г/см³, где его концентрация в 2–6 раз выше, чем в исходном угле [729]. Очевидно, это указывает на доминирование в углях фракции $Ti_{\text{тер}}$.

В девяти колонках (59 обр.) по карбоновому пласту Stockton в Восточном Кентукки, модальное содержание TiO_2 в золе составляет 1–2 %. Максимальное содержание 2.68 % отмечено в припочвенной секции дюренового угля с повышенной зольностью (33.60 %), что указывает на терригенную золу, как на носитель титана. Считают, что этот угольный литотип сформировался на начальной стадии заболачивания – когда торфяник только заполнял понижения в своем ложе [549].

Локальным микроанализом с помощью новейшей методики NAFS (тонкоструктурной рентгеновской абсорбционной спектроскопии) в ил-литах из угля Argonne Premium было также обнаружено присутствие титана [563 (цит. по: [606])].

Микроминеральная форма

Нередко титан распределен в угле так дисперсно, что форму его нахождения достоверно установить не удается. Так, микрозондовые анализы угля пласта Верхний Фрипорт показали, что витринит несет 200–500 г/т равномерно распределенного дисперсного Ti [665]. Допускают, что это или $Ti_{орг}$, или же дисперсно рассеянные в витрините субмикронные частицы Ti -минералов. Есть и другие указания такого же рода [726], причем иногда форма $Ti_{орг}$ присутствует в тесной связи с анатазом, что указывает на их генетическую связь [819].

В обогащенных титаном турецких нижнеплиоценовых лигнитах Kalburgayiri (бассейн Kangal) Ti позитивно коррелируется с зольностью ($r = +0.62$, $n = 59$). Формой его нахождения является глинистое вещество и микроминералы микронной размерности: ильменит, рутил и сфен. Впрочем, не исключают и присутствия части титана в форме $Ti_{орг}$ [586, р. 83].

Как показали С. Палмер и Р. Филби, изучавшие каменный уголь штата Охайо (Powhatan), хотя содержания Ti в углях коррелируются с количеством глинистого вещества, в действительности он содержится в микроминеральной фазе пелитовой размерности – рутиле [690].

Сульфидная форма

Как это ни парадоксально, но анализы пиритов нередко показывают присутствие титана, хотя форма его нахождения непонятна. В частности, по данным Р. Финкельмана [471], Ti найден в пирите из пласта Питтсбург. В пиритовых и марказитовых конкрециях и псевдоморфозах по древесине из буроугольных пластов Восточной Германии содержания Ti нарастают с востока (миоценовые угли) на запад (эоценовые угли) [728]. Такое изменение может быть связано с фаціальными условиями торфонакопления.

На содержание Ti были проанализированы три образца пиритов из среднекарбонových угольных пластов Северного Китая: один нодулярный (~ 47 г/т) из темных алевролитов, и два слоистых из самих углей (9–38 г/т). Установленную разницу относят за счет различного содержания Ti в среде формирования пирита в период диагенеза [634].

Изменение форм нахождения

Формы и содержание титана в углях могут изменяться под воздействием процессов диагенеза, термального метаморфизма и гипергенеза.

Диагенез

Мы видели, что сорбция Ti на торфе непрочная, а транспортная функция ГК и ФК в отношении титана доказана экспериментально [52, 121, 437].

Русские литологи уже давно отмечали формирование аутигенных минералов титана в угленосных толщах в тесной пространственной ассоциации с ОВ. Такой парагенезис рассматривался как прямое указание на возможность локальных миграций титана в присутствии гумусового ОВ [42, 165, 219, 337]. Такой процесс весьма вероятен и в углях: при локальных подщелачиваниях среды, как при торфонакоплении, так и в диагенезе, растворимые комплексы Ti с ГК должны разрушаться, а Ti – фиксироваться в более стабильной форме аутигенных минералов. *Это значит, что находимые в углях рутил и анатаз отнюдь не всегда являются терригенными.* Идея о наличии в углях аутигенных минеральных форм Ti, по-видимому, впервые была высказана Л.С. Алексеевым [3], изучавшим угли Ургальского месторождения Буреинского бассейна. Он обнаружил, что хотя Ti уходит преимущественно в минеральную фракцию, его содержание в ней было вдвое выше, чем во вмещающих породах. Он предположил, что *в процессе углеобразования Ti перераспределяется из органической фазы в минеральную.* Новейшие микросондовые данные с этим вполне согласуются.

Так, при валовом содержании Ti в угле из Западной Вирджинии 3400 г/т, на аксессуарный рутил, обнаруженный под электронным микроскопом, приходится 1000 г/т [472]. Из ~ 75 исследованных Р. Финкельманом пластов американских и других углей, примерно 1/3 содержала оксиды титана (чаще всего рутил и анатаз, а по данным других исследователей – и брукит). Кроме того, обнаружены и более экзотические Ti-фазы, часть из которых вполне может быть аутигенной: ильменит, сфен, Ti-W-фаза, V-Ti-силикат (помимо изоморфных примесей Ti в кластогенном авгите и в глинистом веществе).

Катагенез (угольный метаморфизм)

Анализируя площадное распределение средних содержаний титана в 37 изученных им мезозойских и кайнозойских месторождениях и проявлениях углей Дальнего Востока, И.В. Китаев подметил систематическое различие между золами бурых и каменных углей: *«... в бурых Ti в золе чаще содержится менее 1000 г/т, а в каменных более 1000 г/т и даже до 3500 г/т»* [111, с. 104].

При мягком электродиализе (рН средней камеры ~ 5.5) газового донецкого угля и вмещающего аргиллита из угля в раствор перешло 1–10 % Ti, а из аргиллита – 0.0 п %. Такая (подвижная) форма Ti трактуется В.Ф. Раздорозным как сорбированная. Эти данные позволяют построить примерный баланс форм Ti в данном угле, %:

| | |
|--|--------|
| Иммобильный, в составе ОВ и минерального вещества угля | до 90; |
| Сорбированный на органическом веществе угля | до 10; |
| Сорбированный на минеральном веществе угля | < 0.3. |

Преобладание иммобильного (прочно связанного – недиализуемого) Ti, как полагает В.Ф. Раздорозный, указывает на раннее (дометаморфическое) поступление в уголь значительной части Ti [207]. Однако эти же данные могут интерпретироваться и в терминах катагенеза: как указание на трансформацию ранних сорбированных форм титана в поздние – минеральные.

Впрочем, по данным Р. Финкельмана, как будто не видно ясной связи между формой нахождения Ti в угле и степенью его метаморфизма. Так, из двух пластов титанистых углей – антрацита Ванамы (0.69 % Ti в золе) и бурого шпидбергеновского (0.80 % Ti в золе), первый не содержит никаких ми-

нералов титана, тогда как во втором, наоборот, обнаружено множество частиц акцессорных Ti- и Fe-Ti-оксидов [471, р. 224]. Это означает, что в первом преобладает форма $Ti_{орг}$ (и соответственно виртуальная фракция $Ti_{сорб}$), а во втором – $Ti_{мин}$ (и соответственно виртуальная фракция $Ti_{тер}$).

Весьма интересные данные получены при изучении продуктов конверсии каменного угля в жидкое топливо. Первое впечатление таково, что в углях сохраняется какая-то часть титана в форме $Ti_{орг}$. Так, при получении из каменных углей США синтетического горючего путем гидрогенизации (схема Галф Компани), этот продукт содержал небольшие, но все же ощутимые количества титана: для трех изученных углей содержание его в синтетической «нефти» составило от 0.5 до 4–6 г/т.

Предполагали, что это указывает на образование титаном неких органоминеральных комплексов, подобных обнаруженным в бурых углях [499]. Известно, что конверсия углей в жидкое топливо сильно осложняется отравлением $(Mo-Co)/Al_2O_3$ -катализаторов вследствие осаждения на них мельчайших частиц анатаза, которые проникают в поры на глубину 30–100 мкм. Например, сообщалось, что в таблетках катализаторов, по завершении конверсии иллинойского каменного угля (пласт № 6) было определено 5.1 % Ti [Kang, E.S. Johanson, 1976 – цит. по: 408]. Это явление породило представление о том, что анатаз возникает при распаде соединений Ti-OB, которые либо первоначально присутствовали в угле, либо возникли уже в реакторе, в процессе гидрогенизации угольного OB (при $T = 450\text{ }^{\circ}C$ и 27.6 МПа H_2). Однако эксперименты по диализу битуминозного угля Западной Вирджинии и жидкого продукта его гидрогенизации (CLP – centrifuged liquid product) в растворе хлор-метанола (CH_2Cl_2) показали, что при исходных содержаниях Ti 600 г/т (уголь) и 100 г/т (CLP) содержание Ti в диализатах было на грани аналитического порога: ~ 1 г/т и < 1 г/т соответственно. Это значит, что никаких растворимых в хлорметаноле соединений $Ti_{орг}$ здесь нет. В то же время, диализ растворов модельных титанорганических соединений ($Ti[OC_3H_7]_4$, $Ti[OC_3H_9]_4$, $Ti[OC_6H_4CH_3]_4$, $TiO[C_5H_7O_2]_2$) показал, что они прекрасно проникают через латексную мембрану диализационной ячейки⁴. **Таким образом, представление о присутствии в каменном угле формы $Ti_{орг}$ было отвергнуто. Наиболее вероятной формой нахождения титана в каменных углях является анатаз – аутигенная микроминеральная фаза с коллоидной размерностью частиц [726].**

Контактный метаморфизм

На контакте пласта мелового каменного угля с дайкой щелочного базальта (месторождение Телква в Британской Колумбии, Канада)⁵, происходит, по-видимому, некоторый вынос Ti из угольного пласта [519], г/т:

1710 (неизмененный уголь, 65–210 см от контакта) \Rightarrow 938 (слабо измененный уголь, 65–5 см от контакта) \Rightarrow 1600 (сильно измененный уголь, 5 см от контакта) \Rightarrow 800 г/т (кокс, на контакте).

Гипергенез

Имеются некоторые данные о поведении Ti в процессах гипергенного окисления углей. О способности Ti накапливаться в окисленных углях кос-

⁴ В диализат уходит 83–89 % исходного Ti. Могли быть и все 100 %, если бы не быстрый (10–15 мин) гидролиз $Ti_{орг}$, приводящий к выпадению частиц TiO_2 размером ~ 50 мкм.

⁵ Подробнее об этом контакте см. разд. 1.5 «Стронций», с. 52.

венно свидетельствуют эксперименты по сорбции его из морской воды окисленными техническими углями, где были получены коэффициенты обогащения от 10^4 до 10^6 [275].

На Березовском месторождении Канско-Ачинского бассейна содержания Ti явственно нарастают по мере усиления окисленности углей, сопровождаемого ростом зольности и радиоактивности [44, с. 77], г/т:

197 (рядовой уголь, $A^d = 7.2 \%$) \Rightarrow 469 (сажистый уголь, $A^d = 19.3 \%$) \Rightarrow 553 (сажистый радиоактивный уголь, $A^d = 28.8 \%$)

Такая картина скорее всего указывает на привнос Ti в уголь вместе с золаобразующими элементами и ураном (и сорбцию их новообразованными гуминовыми кислотами).

При выветривании каменных углей Внутренней провинции США концентрация Ti увеличивается в 6.8 раза по сравнению с неизмененными углями [839].

Выветривание четырех угольных пластов Британской Колумбии (Канада) также сопровождается приростом зольности и содержаний Ti в трех пластах [513, р. 23, 25], г/т:

315 \rightarrow 1100 (пласт 47), 1500 \rightarrow 2800 (пласт 61), 1000 \rightarrow 2900 (пласт 10).

Особый случай представляет сернокислотное выветривание углей, богатых пиритом. В этих условиях следует ожидать интенсивного выноса титана из углей. Об этом можно судить по наблюдениям М.Н. Яковлевой над так называемыми «квасцовыми» торфяниками, образующимися при дренировании. В этих условиях происходит окисление ранее накопленных сульфидов железа, образуется серная кислота, рН падает до 2.87 и титан переходит в раствор [336].

3.1.7. ФАКТОРЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Высокий кларк титана в осадочных породах должен вести к тому, что в координатах «зольность – содержание Ti в угле» должна наблюдаться позитивная корреляция. Вместе с тем, хотя и невысокая, но вполне определенная, углефилльность титана означает, что линейность связи может осложняться максимумами на углях (или фракциях) средней зольности. Имеющиеся материалы показывают именно такие зависимости. Ввиду маскирующего влияния зольности, другие факторы распределения титана (петрографический состав углей, положение угля в колонке пласта) обычно выявляются неотчетливо, и распознаются лишь при условии сопоставимой зольности сравниваемых углей.

Зольность

Конкретный вид зависимости между содержанием Ti и зольностью углей определяется соотношением между виртуальными фракциями $Ti_{\text{клат}}$ и $Ti_{\text{сорб}}$.

Например, в небогатых титаном верхнемиоценовых бурых углях Беганьского месторождения (Западная Украина) содержание Ti в золе фракций изменяется от 900 г/т ($1.6\text{--}1.8 \text{ г/см}^3$) до 1100 ($< 1/4 \text{ г/см}^3$) [259]. С учетом точности анализа такие содержания можно считать примерно одинаковыми, что может означать сопоставимость содержаний $Ti_{\text{сорб}}$ и $Ti_{\text{тер}}$ [227]. Поскольку терригенной золы больше, чем сорбционной, то она вносит в уголь основную долю: на фракции $> 1/6 \text{ г/см}^3$ здесь приходится более 80 % всего Ti . Содержание Ti в угле в функции зольности

описывается уравнением комбинационной модели: $Ti \text{ (г/т)} = 8A + 48A^2$, где второй член отвечает виртуальной фракции $Ti_{\text{тер}}$. В плиоценовых углях картина похожая (940–1150 г/т золы по фракциям), но здесь вклад $Ti_{\text{сорб}}$ более значим, ибо указанные тяжелые фракции несут меньше 60 % всего Ti [259]. Содержание Ti в угле в функции зольности описывается здесь уравнением нелинейной модели: $Ti \text{ (г/т)} = 9.6A^2$ [227].

И.В. Китаев изучал связи в координатах « A^d , % – Ti , г/т угля» и « A^d , % – Ti , г/т золы» на месторождениях дальневосточных углей [111, с. 52–63]: каменных мезозойских (K_1, J_3-K_1) Партизанского и Буреинского бассейнов (Ургальское месторождение) и бурых палеогеновых – Артемовского и Шкотовского. Средняя зольность углей Партизанского и Ургальского, Артемовского и Шкотовского месторождений составляет 33.0 и 33.0 %, 24.6 и 17.7 %, а среднее содержание Ti – 2442 и 3612, 2913 и 1315 г/т золы соответственно. На графиках Китаева видно, что с ростом зольности содержания Ti в угле быстро растут – либо почти линейно (Шкотовские угли, золы которых наиболее бедны титаном), либо осложнены промежуточными максимумами: одним при $A^d \sim 47$ % (Партизанское месторождение) или двумя при $A^d \sim 15$ и 37 % (Артемовское), и ~ 30 и ~ 70 % (Ургальское). В золе же либо не видно связи (Артемовское), либо наблюдается рост с небольшим промежуточным максимумом при $A^d \sim 30$ % (Шкотовское месторождение), либо даже – слабое убывание с абсолютным максимумом при $A^d \sim 47$ % (Партизанское), или двумя слабыми промежуточными максимумами при $A^d \sim 30$ и ~ 70 % (Ургальское).

Эта сложная картина означает: а) в углях присутствуют обе генетические фракции титана – $Ti_{\text{клат}}$ и $Ti_{\text{сорб}}$ с преобладанием первой; б) обе фракции скорее всего представлены не одной, а двумя формами каждая: первая в составе глинистого вещества и тяжелых акцессорных минералов, вторая – в составе органического и глинистого вещества.

В болгарских углях [78, 442] по мере нарастания зольности содержания Ti изменяются в основном двумя путями: либо монотонно растут (Г. Делчев, Карлово, Марица, Меден бук, Бургас, Пчеларово, отчасти Елхово), либо дают промежуточный максимум – в углях средней (Перник, Белоградчик) и даже низкой зольности (Бобов Дол). Исключение представляют угли Добруджи (скачкообразное нарастание содержания Ti при переходе от высокзольных углей к вмещающим породам).

В то же время содержания Ti в золах по мере роста зольности отличаются нерегулярной пилообразной формой. Только в пчеларовских углях мы видим плавное убывание его содержания в золе по мере перехода от малозольных углей к среднезольным – тип распределения, характерный для умеренно органофильных элементов. В других случаях такое убывание более резкое, но осложнено последующими максимумами, а в месторождении Г. Делчев вообще не выражено, что указывает на доминирование здесь формы $Ti_{\text{мин}}$ даже в низкзольных углях.

Например, в бурых углях нижнеплиоценового месторождения Елхово, по данным анализов 72 керновых проб из трех пластов, в ряду «уголь ($A^d = 23.3$ %) \Rightarrow углистые породы ($A^d = 52.1$ %) \Rightarrow безугольные породы ($A^d = 86.0$ %)» содержания Ti в угле нарастают, а в золе – убывают [86], г/т:

в угле 1540 \Rightarrow 3140 \Rightarrow 4565; в золе 7605 \Rightarrow 5710 \Rightarrow 5303.

Такое распределение указывает на существенный вклад сорбционной фракции $Ti_{\text{сорб}}$. По такому же типу в этих углях распределены также Ce, Sm, Eu, Sc, Sr, Cr, As и Th.

В золе мощного (15 м) бурогоугольного пласта Балшенский Софийского плиоценового бассейна содержится в среднем 6900 г/т Ti. По группам углей нарастающей Ti распределен следующим образом [128, с. 166, 168], г/т:

| | | | | |
|---------------------------------------|------|------|------|------|
| Средняя зольность, % | 15 | 30 | 50 | 65 |
| Ti в угле (наш пересчет с золы) | 925 | 2400 | 3500 | 3250 |
| Ti в золе | 6167 | 8000 | 7000 | 5000 |

Как видим, в углях содержания титана по мере роста зольности растут, несколько снижаясь в углистых породах, а в золе углей максимум титана – в углях средней зольности. Такое соотношение указывает на весьма заметный вклад виртуальной фракции $Ti_{\text{сорб}}$.

В каменных углях верхнеэоценового месторождения Сухострел (ЮЗ Болгария) содержится в среднем по 53 анализам 280 г/т Ti [127, с. 84].

По мере роста зольности содержание Ti в золе остается стабильным, г/т:

| | | | | |
|---------------------------------------|------|------|------|------|
| Средняя зольность, % | 15 | 25 | 35 | 45 |
| Ti в угле (наш пересчет с золы) | 150 | 250 | 350 | 450 |
| Ti в золе | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 |

В соответствии с одной из моделей Рязанова–Юдовича [227], это означает, что в углях доминирует кластогенный носитель титана (глинистое вещество), но есть и фракция $Ti_{\text{орг}}$ и соотношение их таково, что сумма остается постоянной.

По 69 пробам, отобранным по простиранию пласта олигоценовых лигнитов (бассейн Bovey, Южная Англия) в профиле длиной ~ 200 м, Ti показал сильную позитивную корреляцию с зольностью: $r(Ti - A^d) = 0.92$ [653].

В трех образцах энергетических углей Австралии и США было изучено распределение Ti по шести плотностным фракциям [715]. Картина вполне аналогична наблюдаемой для лантана (см. рис. 18) и ряда других элементов-примесей: по мере роста зольности фракций наблюдается рост содержания Ti в угле (с промежуточным максимумом или без него) и убывание – в золе. Осложнение монотонных зависимостей в тяжелых фракциях может объясняться присутствием титансодержащих аксессуаров.

Петрографический состав

Путем микрозондового анализа аншлифов антрацита Восточного Донбасса (два образца с зольностью 6–7 %) было показано неравномерное распределение Ti (г/т) в микрокомпонентах угля различной анатомической природы⁶:

| | |
|-----------------------------|----|
| Древесина | 15 |
| Кора гелифицированная | 54 |
| Кора фюзенизированная | 12 |
| Макроспоры | 31 |

Таким образом, неожиданно обнаружилось относительное накопление Ti в гелифицированных тканях коры, что известно и для живых коровых тканей современных растений. На основании такой аналогии ростовские исследователи полагают, что Ti в гелифицированной коре – первичный (т. е. нацело

⁶ Для выявления анатомических структур уголь предварительно подвергли ионному травлению.

представлен фракцией $Ti_{\text{био}}$), а пониженные его содержания в коре фюзенизированной «возникли из-за выноса ... в процессе окисления (а не вследствие низкой химической активности фюзена)» [57, с. 97]. Такая трактовка может быть оспорена: ведь повышенные содержания Ti зафиксированы и в другом битуминозном микрокомпоненте – макроспорах. Это согласуется с нашим наблюдением о принадлежности Ti в древесных угольных включениях к «ванадиевой» ассоциации элементов-примесей (V, Cr, Mo, Ni), а не «германиевой» (Ge, Ga, Zr и др.) [310], и делает вероятной версию о дополнительном захвате Ti битуминозным ОВ путем сорбции. Таким образом, Ti в гелифицированной коре и макроспорах, по-видимому, представлен не одной фракцией $Ti_{\text{био}}$, а суммой фракций $Ti_{\text{био}} + Ti_{\text{сорб}}$, тогда как в фюзене (вследствие неспособности его к хемосорбции), вероятно, содержится только $Ti_{\text{био}}$.

На месторождении Pingshuo (бассейн Шаньси, Северный Китай) в карьере разрабатывается пласт верхнекарбонового каменного угля мощностью 13.45 м со средней зольностью ~ 24 %. Методом EDX–SEM было выявлено распределение Ti (г/т) по микрокомпонентам угля [835, р. 163]:

| Микрокомпонент | Содержание Ti | Микрокомпонент | Содержание Ti |
|----------------|-----------------|---------------------------|-----------------|
| Телоколлинит | 625 | Споринит | 900 |
| Десмоколлинит | 754 | Кутинит | 90 |
| Фюзинит | 160 | Глинистое вещество | 250 |
| Семифюзинит | 100 | Кальцит (эпигенетический) | 333 |

Такое распределение с очевидностью указывает на доминирование формы $Ti_{\text{орг}}$, причем, как отмечено выше для донецких антрацитов, накопление Ti в спорините может означать и присутствие виртуальной фракции $Ti_{\text{био}}$.

В верхнепермских и верхнетриасовых каменных углях китайского геолого-промышленного района Лепинь содержания Ti околокларковые, в среднем около 0.2 %. Однако в некоторых пермских углях, особенностью которых является обогащенность микрокомпонентом группы суберинита («баркивитом»), содержания Ti поднимаются до 0.4 %, причем возрастает и отношение Ti/Al – до 0.200 при фоновом уровне 0.040–0.050. Полагают, что это отражает смену терригенного глинистого носителя титана микроминеральным (аутигенным?) – анатазом и рутилом. Действительно, анатаз часто наблюдался в препаратах пермских углей [712]. Можно предположить, что здесь мы снова сталкиваемся с виртуальной фракцией $Ti_{\text{био}}$, которая, как мы видели, характерна именно для битуминозных микрокомпонентов угля.

В ряде случаев отмечали обогащение Ti витренов или существенно витритовых концентратов углей. Таковы, например, витритовые концентраты (фракция $< 1.31 \text{ г/см}^3$), выделенные из юрских углей бассейна Мечек в Венгрии [566]. Здесь содержания TiO_2 в золе составляют (по пяти пластам) 3.61–4.31 %, Al_2O_3 27.04–31.37 %, соответственно титановый модуль $TM = TiO_2/Al_2O_3$ – от 0.118 до 0.159. Среди глинистых пород такие высокие содержания титана (и значения титанового модуля) встречаются только в бокситах, а глинозема – в гидрослюдисто-каолининовых глинах. Поскольку нет никаких оснований допускать присутствие терригенной золы во фракции $< 1.31 \text{ г/см}^3$, то и TiO_2 , и Al_2O_3 следует считать компонентами сорбционной золы мечекских углей. Заметим, что нормальное значение TM для гли-

нистых пород – 0.040–0.055 [165]. Таким образом, в витреновом веществе венгерских углей титан накапливается предпочтительнее алюминия.

Сравнительное изучение витринита и инертинита из молодых углей бассейнов Сан-Хуан и Рэтон (штат Нью-Мексико) с помощью новейшей методики CRIXE (синхротрон-индуцированная рентгеновская флуоресценция) показало некоторое накопление Ti в витрините [608], что может указывать на доминирование формы Ti_{org} .

Витрены из пермских каменных углей Австралии богаче титаном, чем рядовые угли. До 3 % Ti обнаружено в витритовых концентратах углей на месторождении Остервальд в ФРГ [687].

Тяготение титана к гелифицированным компонентам выявлено в бурых углях болгарского месторождения Марица-Восток, г/т: фюзиниты 833 → липтиниты 763 → витриниты 729 → ксилиниты 442 [81]. Хотя зольность фюзинитов (24.5 %) втрое больше зольности витринитов (8.2), содержание в них титана всего на 10 отн. % больше.

Положение угля в колонке пласта

Значительный «шум», обусловленный часто повышенной зольностью приконтактных пачек, пока не позволяет выявить четкой закономерности в конфигурации вертикальных профилей титана. Нам известны только единичные примеры, указывающие на концентрацию Ti в контактных зонах. Так, в колонке нижнепенсильванского пласта Севанни в Аппалачах прикровленая секция мощностью 0.35 фута и зольностью 7.68 %, содержит Ti 340 г/т угля, тогда как центральная секция мощностью 3 фута и зольностью 6.8 % – 270 [842]. Здесь «контактная природа» обогащения не вызывает сомнения, потому что зольность углей близка.

Методом протонного микрозондирования на контакте уголь/порода почвы для одного из пластов Истарского палеогенового бассейна Югославии был получен микропрофиль длиной 6 мм: 3 мм по углю и три по породе. Как видно из приведенных данных [780, р. 337], имеется два максимума содержания титана в угле: один, шириной ~ 0.5 мм, вплотную к контакту (двукратное превышение фона), второй – на удалении 2–3 мм от контакта (небольшое превышение фона). По мнению югославских исследователей, такая картина может указывать на привнос Ti в уголь из почвы пласта [780, р. 339].

3.1.8. ВОПРОСЫ ГЕНЕЗИСА

Накопления титана были, как правило, сингенетическими и контролировались составом петрофонда и фациями торфонакопления.

Петрофонд

Исходя из паритета виртуальных фракций сорбционного и кластогенного титана в углях, а также из высокого кларка Ti в терригенной золе, можно выделить угленосные формации трех типов. *Такая типизация основана на соотношении между содержаниями Ti в угле и в золе угля, заложенными еще при торфонакоплении.*

1. Платформенные формации, терригенный материал в которых сложен продуктами переотложения кор выветривания – кварцевыми песками и каолиновыми глинами. По разрезу и по латерали они могут быть связаны с бокситоносными формациями.

Тонкий реакционно-способный материал из кор выветривания, обогащенный свободными оксидами Al, Fe и Ti, при попадании в агрессивную среду углеобразующих торфяников подвергался интенсивному растворению, растворенный Ti (а также Al и Fe, но в относительно меньшей пропорции) фиксировался в торфяном ОВ.

Понятно, что при прочих равных условиях титана в углях будет тем больше, чем более титанистым был петрофонд – субстрат для выветривания. Например, при околосларковых средних содержаниях Ti в неогеновых бурых углях Гессена (540 г/т), наиболее молодые плиоценовые угли месторождения Вёльфershайн обогащены Ti более чем вчетверо (2300 г/т или более 14 000 г/т золы), что связывают с титанистым (базальтовым) петрофондом [683].

В таких формациях (примером которых могут быть бассейны Подмосковский, Днепровский и целый ряд других, в частности, по-видимому, и Мечекский в Венгрии) *обогащены титаном и сами угли, и их золы*, так как в углях имеется заметная доля сорбционного титана в форме $Ti_{орг}$.

Выше отмечались мощные аномалии титана в золе юрских бурых углей Оторьинского месторождения Сосьвинско-Салехардского бассейна. Хотя А.Н. Сухоруков [262, табл. 119 на стр. 416] никак не комментирует эти цифры, они представляются вполне закономерным следствием гидролизатного состава самой угленосной толщ. В ней выявлены горизонты песков и песчаников, содержащие до 20–30 % TiO_2 в виде лейкоксена, лейкоксенизированного ильменита и реже рутила [262, с. 418]. Вполне очевидно, что эти пески представляют собой продукты перемыва коры выветривания по базитам. Прямым доказательством наличия КВ является линзовидный горизонт гиббситовых бокситов, установленный под угленосной толщей на Люльинском бурогольном месторождении триасового возраста [262, с. 408].

Сильные аномалии титана (до 4.2 % TiO_2) в эоценовых лигнитах Калифорнии остались незамеченными американскими исследователями [475]. Между тем, среднее содержание Al_2O_3 здесь составляет 29.5 %, а в отдельных секциях достигает 44 % (что выше даже каолининовой нормы 39.5 %). Очевидно, что в торфообразующий торфяник заносились продукты размыва коры выветривания. Субстратом для КВ были, очевидно, базиты, что подтверждается повышенным значением титанового модуля ($TM = 0.102$) и аномально-высоким содержанием ванадия (до 213 г/т угля или 842 г/т золы). Эти наши соображения полностью подтвердились, когда в следующей публикации были приведены данные о минералогическом составе ЛТА этих лигнитов: 60–90 % каолинита, а в двух наиболее глиноземистых образцах из припочвенной части пласта были обнаружены диаспор и гиббсит! [476, р. 30].

Хорошим примером является и верхнепермская угленосная толща Юэ Китая, залегающая на коре выветривания пермских базальтов. По мере усиления выветривания базальта, в нем растет содержание TiO_2 и Al_2O_3 , а титановый модуль $TM (TiO_2/Al_2O_3)$ при этом нарастает от 0.207 в исходном базальте до 0.304 в структурном элювии – слое глиноземистых алевролитистых глин мощностью около 2 м, лежащем в основании угленосной толщ. В углистых породах, однако, TM убывает, что показывает более интенсивное накопление в них алюминия по сравнению с титаном. Характерно низкое значение TM для каолининовых тонштейнов – диагностический признак кислой (а не базальтовой!) пирокластики [325]. Здесь совершенно оче-

Таблица 67

Содержания алюминия, титана и величина титанового модуля ($TM = TiO_2/Al_2O_3$) в пермской угленосной толще ЮЗ Китая

(составлено по данным Чжоу и Рена, 1981 г. [836])

| Материал | Al_2O_3 , % | TiO_2 , % | TiO_2/Al_2O_3 |
|---|---------------|-------------|-----------------|
| Базальт свежий | 15.82 | 3.28 | 0.207 |
| Базальт слабо выветрелый | 17.97 | 3.85 | 0.214 |
| Розовый туфоалевролит | 22.62 | 4.75 | 0.210 |
| Светлосерая алевритистая глина с реликтовой структурой базальта | 30.66 | 9.33 | 0.304 |
| Каолининовые тонштейны-партинги | 39.91* | 1.04* | 0.026 |
| Углистые породы ($A^d > 50\%$) | 17.93* | 3.26* | 0.182 |

* Вычислено нами по содержаниям Ti и Al в первоисточнике.

видно, что материал глиноземистых глин принимал участие в формировании НОВ данных углей (табл. 67).

2. Молассовые толщи краевых и межгорных прогибов складчатых зон, представленные граувакковыми песчаниками и хлорит-гидрослюдистыми глинами. Эти отложения могут быть также обогащены титаном, если в обломочном материале граувакк много темноцветных минералов (биотит, пироксены, амфиболы, хлорит, ильменит, титаномagnetит, лейкоксен). Типичным примером является пермская толща Печорского бассейна с ее повышенным кларком Ti [315].

Накопление таких толщ (часто имеющих огромные мощности) происходило очень быстро, терригенный материал захоронялся в торфяниках без существенного разложения, поэтому в торфяные воды не поступало значительных количеств Ti, да и сам свежий терригенный материал был менее податлив к растворению, чем аморфизованные глинистые продукты из кор выветривания⁷. *Хотя такие угли относительно богаты титаном, золы их не показывают заметного обогащения по сравнению с вмещающими породами вследствие незначительной доли в углях сорбционной фракции $Ti_{сорб}$ (которая может иметь форму $Ti_{орг}$ в бурых углях или микроминеральную форму $Ti_{мин}$ в углях каменных).*

Например, в одной из колонок мощного (15 м) буроугольного пласта Балшенский Софийского плиоценового бассейна содержится Ti в среднем 6533 г/т золы, который обогащает среднюю пачку (интервал 6–10 м), где много породных прослоек и высокосолевых углей. Здесь содержания Ti составляют 6600 г/т золы, что дает 3400 г/т в пересчете на уголь. Повышенное содержание Ti в угле (при отсутствии накопления в золе!), впятеро превышающее кларк бурых углей, может объясняться размывом верхнемеловых андезитов, богатых титаном [128, с. 168].

⁷ Поэтому обнаруженные нами в верхах угленосной толщи Печорского бассейна (Печорская серия) аномалии Ti в золе углей были истолкованы как указания на эпизоды корообразования, признак стабилизации тектонической обстановки в питающей провинции – Палеоурале. Другим осложнением этого типа может быть *пирокластическая природа* терригенной золы. Такой материал должен выщелачиваться в торфяных водах гораздо энергичнее, чем терригенный.

Источником титана в угле может быть не только терригенная кластика, но и пирокластический материал.

В частности, обогащение титаном верхнепермских каменных углей китайского месторождения Zhijin (на западе провинции Гуйчжоу) можно связывать⁸ с присутствием в угле значительного количества пирокластике, формирующей несколько морфотипов частиц с той или иной примесью угольного ОВ. Пирокластика, по-видимому, имела андезитовую или андезит-базальтовую природу и представлена как кристаллами (кристобалит и авгит), так и продуктами растворения и гидролиза вулканического стекла [416]. Исследование английского угля на контакте с тонштейном показало накопление в нем титана, что ведет к некоторому снижению титанового модуля (TiO_2/Al_2O_3) в самом тонштейне [756]. Очевидно, что титан отчасти выносился из тонштейна в процессе формирования каолинита и затем фиксировался в соседнем слое торфа.

3. Угленосные формации, сложенные низкотитанистыми породами – монтмориллонитовыми глинами, аркозовыми песками, мергелями. Примером могут служить аркозовые толщи Ленского бассейна [307] или аналогичные по составу отложения Южно-Якутского бассейна [183]. *И угли, и золь таких углей бедны титаном.*

Фации торфонакопления

Как и для любого другого химического элемента в углях, фактором носительного накопления Ti была близость источника сноса. Например, в эоценовой формации Форт-Юнион (Запад США) угли западных площадей богаче титаном, чем восточных. Это связывают с большей близостью первых к Скалистым горам – источнику сноса терригенного материала [840].

На примере современных канадских торфяников мы видели, что более «континентальное» расположение торфяника ведет к накоплению в нем титана вследствие того, что терригенный каолинит (основной носитель титана) не уходит далеко от источника сноса. Возможно, что аналогичная закономерность выдерживается и для углей. Так, с помощью полуколичественной модификации локального микроанализа PIXE, в витринитах из западно-пенсильванского пласта Lower Kittanning были определены средние содержания Ti (г/т) на нескольких площадях, где пласт перекрыт сланцами разной фациальной принадлежности [542, р. 252]:

475–1347 (пресноводные) → 570–935 (лагунные) → 91–852 (морские).

Хотя отчетливой зависимости содержаний Ti в витринитах от фациальной обстановки угленакопления не видно, но, по-видимому, «пресноводные» угли несколько богаче титаном.

3.1.9. ПОВЕДЕНИЕ Ti ПРИ СЖИГАНИИ УГЛЕЙ

Поведение титана при сжигании углей до некоторой степени сходно с поведением скандия. Оба элемента проявляют как лито-, так и сидерофильные свойства. Для обоих элементов, казалось бы, не следует ожидать никакого фракционирования в зольных отходах сжигания. И тем не менее для них отмечается распределение двоякого рода – и без фракционирования, и

⁸ Хотя сами китайские исследователи не называют Ti в числе аномальных элементов (список которых включает только Mo, Cu, U, Zr и Zr) [416].

с довольно заметным накоплением в тонких фракциях зольного уноса, что возможно только при конденсации из газовой фазы. По аналогии со скандием, логично допускать, что в таких случаях в газовую фазу переходит форма $Ti_{орг}$, если ее доля в угле достаточно ощутима.

Так, по очень усредненным оценкам М.Я. Шпирта, коэффициенты обогащения титаном зольного уноса (в сравнении с исходным углем) на ТЭС России составляют 0.8–1.0 [302, с. 200]. Это значит, что титан не только не обогащает уносов, но даже может находиться в них в некотором дефиците.

С такой оценкой вполне согласуются и средние данные для голландских ТЭС. Энергетические каменные угли Австралии и США, импортируемые в Нидерланды, имеют среднюю зольность 11 % и среднее содержание Ti 800 г/т (или 7273 г/т в пересчете на золу). По 16 сериям анализов, охвативших все нидерландские ТЭС с пылеугольной схемой сжигания, наблюдается следующее распределение концентраций Ti в технологической цепочке [657], г/т:

7273 (зола исходного угля) \Rightarrow 7600 (золошлак) \Rightarrow 7600 (уносы с четырех полей электрофильтров с медианным диаметром частиц от 22 до 3 мкм) \Rightarrow 7600 (эмитированный тончайший унос, три фракции с медианным диаметром от 3 до < 0.3 мкм).

Таким образом, титан здесь не фракционируется в зольных отходах сжигания.

Аналогичные данные можно найти для ТЭС Турции [586], Австралии [672], США [818] и Бразилии [703, р. 5].

В то же время, по нашим данным (Осташенко, Юдович, 1997 г.), на воркутинской ТЭЦ-2, сжигающей каменные угли Печорского бассейна, Ti следующим образом распределен между золошлаками (25 проб) и уносами (25 проб): золошлаки – 9500, уносы – 1110 г/т. Как видим, воркутинские уносы несколько концентрируют Ti .

При пылеугольном сжигании высокозольного низкосернистого угля Запада США ($A^d = 23$ %, $S = 0.46$ %), содержащего 1230 ± 180 г/т Ti , было получено следующее распределение нормированной относительной концентрации Ti_N по размерным фракциям эмитированного уноса⁹, проскочившего электрофильтры [409] (в скобках – медианный диаметр, мкм): 1.2 (18.5) \rightarrow 1.3 (6.0) \rightarrow 1.3 (3.7) \rightarrow 1.4 (2.4). Как видим, даже в крупной фракции уноса отмечается 20 %-ное относительное обогащение титаном, а в самой тонкой фракции оно составляет уже 40 %.

При эффективности золоулавливания 97 %, атмосферный выброс Ti с уносом на российских ТЭС составит 2–3 % от его исходного содержания в угле [302, с. 201]. Как видно на примере сжигания углей ФРГ [381], эмиссия Ti (с зольным уносом, проскочившим электрофильтры) зависит от режима сжигания и от марки угля. При сжигании каменных углей с жидким шлакоудалением титан несколько обогащает тонкую фракцию уноса по сравнению с основной его массой, задержанной на электрофильтрах. При сжигании низкозольных каменных углей с сухим золоудалением заметного фракционирования титана в уносе не происходит, тогда как оно имеет место при таком же сжигании бурых углей. Последнее указывает на различие формы нахождения титана в каменных и бурых углях ФРГ.

Во фракции зольного уноса 100–200 мкм на ТЭС Bull Run (штат Теннесси, США), было установлено относительное накопление Ti в стекловатой фазе, г/т:

⁹ Подробнее об этой нормировке см. разд. 1.5. «Стронций», с. 65–66.

| | |
|--|-----|
| Стекловатая фаза (экстракция 1 % HF) | 319 |
| Муилит-кварцевый остаток экстракции | 69 |

Неожиданно присутствие Ti в муилитовой фазе со средним составом, близком к стехиометрическому $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, может объясняться, вероятно, входением Ti^{4+} в структуру муилита в позиции Si^{4+} [565].

При фракционировании уносов от сжигания турецких лигнитов месторождения Soma, титан распределился следующим образом [793], г/т: фракция, обогащенная недожогом (зольность 35.6 %) – 1150 \Rightarrow магнитная фракция (зольность 96.1 %) – 4900 \Rightarrow грубая немагнитная фракция (зольность 91.9 %) – 4510 \Rightarrow тонкая немагнитная фракция (зольность 89.6 %) – 4320.

Таким образом, Ti несколько накапливается в магнитной фракции.

3.1.10. ВЫВОДЫ

1. Кларк Ti в бурых и каменных углях составляет соответственно 700–900 г/т угля и 4000–5300 г/т золы, а средний зольный КК – около 1.2. Таким образом, Ti – в среднем умеренно углефильный элемент, лишь на 20 % обогащающий золу углей по сравнению с осадочными породами.

2. Тем не менее известны некоторые угли, золы которых значительно обогащены титаном по сравнению с вмещающими породами. Особо высокие содержания Ti обнаружены в легких витреновых фракциях углей и некоторых угольных включений с «ванадиевой» ассоциацией элементов. Эти и другие факты с несомненностью доказывают присутствие в углях виртуальной (генетической) фракции $\text{Ti}_{\text{сorb}}$, чаще всего в форме $\text{Ti}_{\text{орг}}$.

3. Вследствие высокого кларка Ti в кластогенной золе, доля виртуальной фракции $\text{Ti}_{\text{класт}}$ всегда значительна, а во многих углях она преобладает. Поэтому накопления Ti в углях и их золах не всегда коррелируются. Относительно обогащены Ti угли, залегающие в титановых платформенных формациях, генетически связанных с корами выветривания, и в некоторых молассах, но накопление Ti в золах (по сравнению с вмещающими породами) характерно лишь для первых. Именно в этих углях повышена доля виртуальной фракции $\text{Ti}_{\text{сorb}}$ в балансе титана.

4. Судя по некоторым данным, накопление $\text{Ti}_{\text{сorb}}$ в углях происходит интенсивнее, нежели накопление Al, поэтому титановый модуль ($\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) в углях оказывается выше, чем в большинстве глинистых пород. Систематическое изучение распределения титанового модуля представляется актуальной задачей геохимии углей.

5. Важной (но лишь недавно установленной) особенностью геохимии титана в углях является накопление его в битуминозных микрокомпонентах группы лейптинита – в спорах и коровых тканях. Не исключая присутствия в них и виртуальной фракции $\text{Ti}_{\text{сorb}}$, можно с уверенностью говорить о реальном вкладе и первично-растительного титана – виртуальной фракции $\text{Ti}_{\text{био}}$.

6. Важной особенностью геохимии Ti в углях является обилие аутигенных, дисперсно распределенных в угольном ОВ микроминеральных фаз – рутила и анатаза, реже брукита или ильменита (?), которые являются продуктом трансформации форм $\text{Ti}_{\text{орг}} \Rightarrow \text{Ti}_{\text{мин}}$. Вопрос о том, существует ли связь между количеством этих фаз и степенью метаморфизма углей неясен и нуждается в исследовании. Можно предположить, что в каменных углях

средних и высоких марок формы $Ti_{орг}$ уже нет: она полностью трансформировалась в микроминеральные формы (например, в анатазовую).

7. Актуалистические сопоставления с современными торфяниками позволяют ожидать аномалий в распределении Ti в связи с син- и эпигенетическим окислением сульфидоносных торфов и углей.

8. При сжигании большинства углей не происходит заметного фракционирования титана в зольных отходах. Однако при сжигании углей с заметной долей формы $Ti_{орг}$, по-видимому, происходит частичный переход титана в газовую фазу с последующей конденсацией в зольном уносе.

3.2. ЦИРКОНИЙ

Первое упоминание о наличии Zr в золе углей появилось в начале 1930-х гг. в работах В. Гольдшмидта [510]. Вследствие высокого кларка Zr в осадочных породах, он всегда определялся в массовых эмиссионно-спектральных анализах зол углей. Однако приходится иметь в виду, что после внедрения в анализ методики просыпки-вдувания порошка пробы в дуговой разряд, многие определения Zr оказались систематически заниженными (цирконий труднолетуч и тугоплавок и не успевает полностью атомизироваться за время просыпки).

3.2.1. ОСОБЕННОСТИ ГЕОХИМИИ ЦИРКОНИЯ В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА

Цирконий и его редкий аналог гафний – типичные элементы-гидролизаты. Простые катионы и положительно заряженные мономерные гидроксикомплексы типа $[Zr(OH)_n]^{(4-n)+}$ могут существовать только в сильно кислых средах с $pH \leq 1.5$. При более высоких pH в растворе существуют только комплексные анионы – гидроксильные, карбонатные и с органическими лигандами. При pH 5–7 доминирует гидроксикомплекс $Zr(OH)_5^-$, при pH 7–9 – $Zr(OH)_6^{2-}$, при pH 7 количества этих комплексов примерно равны [192, с. 137].

В природных водах континентов фоновые концентрации Zr составляют 1–10 мкг/л [282], но в углекислых водах могут достигать первых миллиграммов на литр [292]. По данным для пресных вод 10 тропических и субтропических регионов (средняя минерализация 185 мг/л и pH 6.4), общее среднее содержание Zr составляет 38 мкг/л при колебаниях средних от 30 (влажная саванна) до 47 мкг/л (субтропические леса) [296, с. 73]. В болотных водах умеренно-влажного климата (средняя минерализация 89.5 мг/л и pH 5.7) среднее содержание (кларк) циркония по оценке С.Л. Шварцева составляет 3.0 мкг/л [296, с. 109]. В Норильском районе имеется некоторое различие состава болотных вод в разных вмещающих породах: менее кислые болотные воды в карбонатных породах (pH 6.9 против 6.0) сильнее минерализованы (128 мг/л против 99 мг/л), но несколько беднее цирконием 3.9 мкг/л против 5.6 мкг/л в породах бескарбонатных [296, с. 29].

В кислых хлоридных гидротермах вулканических областей находили до 0.2 мг/кг Zr , а в слабокислых углекислотных – до 0.3 мг/кг. Допускают перенос циркония в таких водах в форме гидроксил-карбонатного комплекса $Zr(OH)_3CO_3$ и коллоидов неизвестного состава [18]. По свидетельству В.В. Середина (письменное сообщение, 2000 г.), в Приморье распространены вулканогенные углекислые воды, содержащие до 100 мкг/л циркония.

«Поскольку, наряду с цирконием, они отличаются резким накоплением тяжелых лантаноидов (Yb/La до 9.4), предполагается, что источником циркония здесь являлись не столько породообразующие минералы, сколько сами цирконы магматических пород, характеризующиеся аналогичным фракционированием РЗЭ... Возможность разрушения циркона – обычно столь устойчивого в зоне гипергенеза минерала, в агрессивных углекислых водных средах отмечалась и ранее...» [293].

Цирконий проявляет довольно заметную биофильность: в золе сосудистых растений содержится 35 г/т Zr, в золе бриофитов втрое больше – 124 г/т [740]. Среднее содержание Zr в сухом тотальном планктоне 5.8 г/т, что дает высокий коэффициент биологического поглощения – $1.5 \cdot 10^3$ [330, с. 11]. В черных сланцах содержится по разным оценкам 120–200 г/т Zr [330, с. 51], в почвах – 250 [768, р. 185].

Цирконий в гумусовом ОВ

Существуют экспериментальные свидетельства способности Zr^{4+} комплексоваться с гумусовым ОВ: в экспериментах венгерских ученых с ГК при $pH = 1$ был достигнут огромный фактор обогащения [773]. Однако столь низкий pH совершенно нетипичен для природных обстановок. В более реалистичных опытах В.А. Ковалева и В.А. Генераловой [121] цирконий в области pH 4–7 давал комплексы с ГК и ФК, однако эти комплексы были растворимыми с концентрацией 100 мг Zr на 1 г $C_{ГК}$ и 137 мг Zr на 1 г $C_{ФК}$. Следовательно, комплексообразование циркония с природными гумусовыми кислотами способствует скорее миграции Zr, нежели его концентрации. Тем не менее есть указания и на возможность накопления Zr в средах со свободными ГК. Так, при выветривании углей Майкюбенского месторождения в Казахстане Zr накапливается, г/т: 120 (уголь слабо окисленный) → 181 (уголь сильно окисленный) [35]. В экспериментах томских химиков изучалось взаимодействие ионов Zr^{4+} в концентрации 100 мг/л с раствором торфяной ГК в концентрации 75 мг С/л при различных pH . Если в чистой воде осадок $Zr(OH)_4$ образуется при pH 1.9, то в растворе ГК объемистый осадок гумата Zr наблюдался при pH 2.7 [178, с. 169].

Сравнительно недавно проведены эксперименты по сорбции Zr на коксовых углях и углистых породах Кузбасса. Эксперименты проводились в течение суток с растворами оксихлорида циркония с концентрацией 21–101 мг/л Zr, при Т:Ж 1:100 и 1:200. Выяснилось, что Zr сильно поглощается углем в интервале pH 2–6, причем зольный уголь и особенно высокозольная углистая порода сорбировали больше циркония – до концентрации 3666 г/т. Сорбция была настолько прочной, что поглощенный Zr не вымывался полностью даже 5 % HCl [175].

Тем не менее механизм связывания Zr гумусовым ОВ не очень понятен, поскольку при pH , характерных для природных сред, формой существования Zr является анионная, а не катионная¹⁰. Некоторый свет на этот механизм могло бы пролить изучение корреляций между золообразующими сорбционными элементами (Ca, Al, Fe, Mg) и Zr. Как можно заключить на примере других анионогенных элементов, таких как фосфор и бор, существует механизм фиксации анионных форм не непосредственно в ОВ, а в его

¹⁰ Впрочем, нельзя исключить (по аналогии с ураном и ванадием), что существует оксикатион циркония – цирконил ZrO^{2+} , который и поглощается гумусовым ОВ.

сорбционной золе [331, с. 129], путем образования стехиометрических соединений типа цирконатов.

Цирконий в торфах

Содержания Zr в торфах в пересчете на золу оказываются не ниже, чем в золе растений. Так, по обобщенной оценке, в торфах бывшего СССР содержится в среднем 15 г/т Zr [302, с. 125], столько же его и в низинных торфах европейской России при максимальном содержании до 140 г/т [139]. В торфах юга Западной Сибири в среднем по 2257 анализам содержится 71 г/т Zr [160] (вероятно, в золе?). В межгорном торфянике Филиппи (греческая Македония) содержания Zr составляют 8–78 г/т золы [584, р. 1479]. При средней зольности 34.3 % это дает в среднем 56 г/т золы Zr. Все эти данные заставляют считаться с биогенной фракцией Zr в углях ($Zr_{\text{био}}$).

3.2.2. ОЦЕНКИ УГОЛЬНЫХ КЛАРКОВ

Вычисленные в 1985 г. кларки Zr в углях составляли 30 ± 3 и 41 ± 4 , а для зол 160 ± 20 и 250 ± 20 г/т соответственно для бурых и каменных углей [331, с. 81]. Таким образом, получалось, что каменные угли богаче цирконием, чем бурые, а золы их – еще богаче.

Большинство оценок средних содержаний Zr для крупных территорий находится на уровне мировых кларков. Например, согласно оценкам В. Боушки и И. Пешека [374], кларк Zr (среднее геометрическое по 3198 анализам) для бурых углей мира составляет 37 г/т, а для миоценовых лигнитов Северо-Богемского бассейна (32 анализа) – вдвое выше – 70 г/т. Приемлемой оценкой мирового кларка Д. Свейн считает около 30 г/т, хотя его оценка для углей Австралии значительно выше – около 100 г/т [768, р. 185], что в общем соответствует (несколько ниже) нашей оценке мирового угольного кларка, и среднее содержание Zr в углях США – 27 г/т [470]. В 14 угольных месторождениях Болгарии средние содержания Zr колеблются от 6 г/т (Пирин, олигоцен-верхний эоцен) до 114 г/т (Пастрогор, верхний эоцен [461]) с модой в интервале 10–40. По данным 371 анализа ближе не охарактеризованных китайских углей, фоновые содержания Zr находятся в интервале от 20 до 150 г/т при среднем арифметическом 57 [557, р. 45].

3.2.3. НОВЫЕ ОЦЕНКИ

Новый расчет кларков Zr, выполненный М.П. Кетрис в 2004 г., показал, что подключение к оценке большого количества новых анализов по ранее слабо изученным (или вовсе не изученным) углям привело к следующим результатам (рис. 27):

бурые угли (74 выборки, около 49 тыс. анализов): 35 ± 2 (уголь) и 190 ± 10 (зола);

каменные угли (112 выборок, около 101.4 тыс. анализов): 36 ± 3 (уголь) и 230 ± 10 (зола).

Таким образом, кларк Zr в бурых углях незначительно увеличился ($30 \pm 3 \Rightarrow 36 \pm 2$ г/т), а в каменных, наоборот, немного уменьшился ($41 \pm 4 \Rightarrow 36 \pm 3$). Однако и те и другие изменения находятся в пределах точности расчетов. Не изменился и средний зольный кларк (205 г/т). Таким образом,

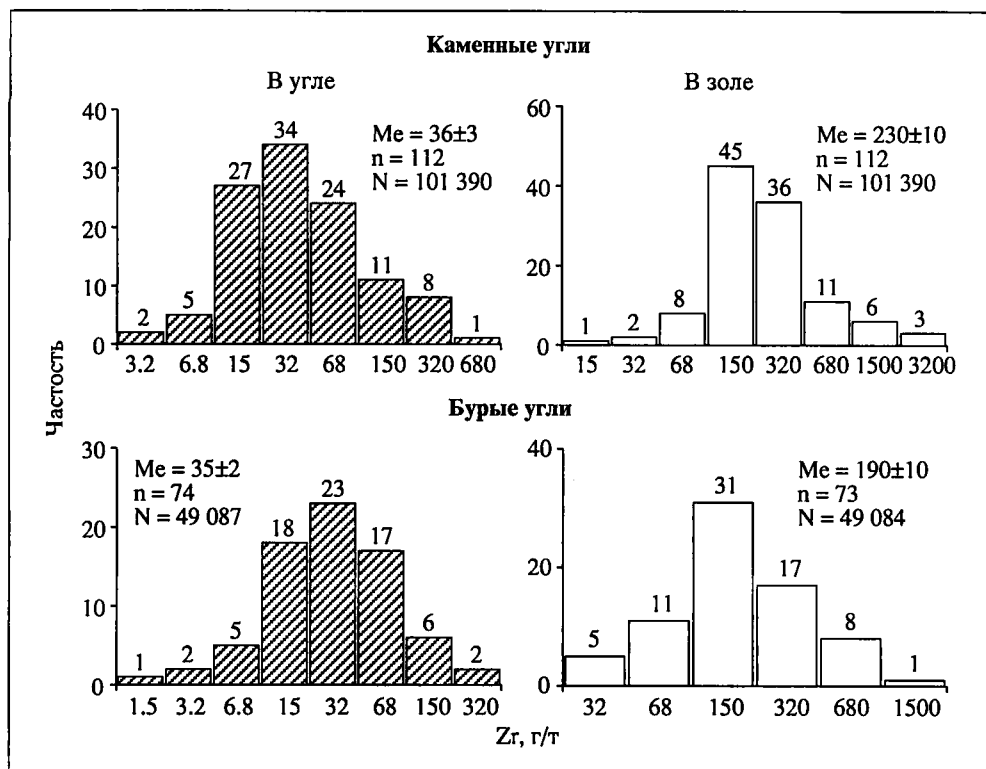


Рис. 27. Частотное распределение Zr в углях мира.
N – число анализов, n – число выборок, Me – медианное содержание

между бурыми и каменными углями нет систематического различия по содержаниям циркония.

Коэффициент углефилльности

Принимая кларк Zr в осадочных породах 170 г/т [68] и общий зольный кларк Zr 210 г/т, получим значение зольного КК Zr (коэффициента углефилльности), равное $210/170 = 1.2$. Таким образом, на уровне мировых угольных кларков цирконий аттестуется как умеренно углефилльный элемент – такой же, как и титан.

Среднее содержание Zr в золах карбоновых и пермских углей Минусинского бассейна (333 анализа) составляет 355 г/т, а во вмещающих породах (110 анализов) – 120 г/т [9]. Расчет регионального коэффициента углефилльности дает значение ~ 3 . Таким образом, Zr для минусинских углей – значительно более углефилльный элемент, чем в среднем для углей мира.

3.2.4. НЕКОТОРЫЕ ЦИРКОНИЕНОСНЫЕ УГЛИ

На фоне околосларковых, выделяются отдельные месторождения и даже целые бассейны со средними содержаниями Zr, повышенными в 2–3 раза против кларка. Например, фоновое содержание циркония в углях

бывшего СССР В.Р. Клер оценивал цифрой 50 г/т, «локально-высокое» – 400–600 и предельное – 860 [117, с. 68]. Среднее геометрическое содержание Zr в 42 китайских углях намного выше кларкового и составляет 201 (31–876) г/т [723].

Россия: разные угли

Согласно российскому нормативу 1996 г., в качестве «минимального содержания, определяющего возможную промышленную значимость товарных энергетических углей», принято содержание Zr 120 г/т угля и 600 г/т золы [89, с. 14]. Однако, согласно новой оценке [245], угли представляют промышленный интерес только при содержании циркония не ниже 2000 г/т золы. Тем не менее в некоторых углях обнаружены содержания циркония, превышающие указанный норматив или близкие к нему. В частности, среди циркониеносных *бурых углей* – визейские Подмосковского бассейна [335] и Южного Тимана [317], а среди *каменных* выделяются кизеловские, минусинские, таймырские [335] и некоторые кузнецкие [6, 251].

Подмосковный бассейн: визейские бурые угли. В хвостах углеобогащения на ОФ «Владимирская» отмечались аномальные концентрации циркония на уровне 300–600 г/т [185, с. 121].

Камский бассейн: девонские каменные угли. В этих древнейших углях отмечено накопление Zr 280 г/т [59, с. 156]. С учетом данных, любезно предоставленных нам Р.Р. Хасановым¹¹, средняя зольность этих углей по трем пробам составляет 11.83 %. Пересчет на золу дает мощную аномалию – 2367 г/т.

Кизеловский бассейн: визейские каменные угли. В полутораметровом (неназванном) угольном пласте Кизеловского бассейна методом ICP-MS была зафиксирована аномалия Zr – 300 г/т [271].

Таймырский бассейн: пермские антрациты. Средние содержания Zr в метаантрацитах повышены и составляют 265.5 г/т (максимальные – до 1000 г/т). В угольных графитах также много Zr: соответствующие цифры составляют 197 (среднее) и 1000 г/т (максимальное) [58, с. 214–215].

Западно-Сибирский бассейн: палеогеновые лигниты. По данным томских геологов, в лигнитах юрковской и верхних слоев сымской свит содержание Zr достигает 5000 г/т [13]. Известны также высокие содержания циркония (630 ± 50 г/т) в обломках углей, захороненных в верхне-юрском-нижнемеловом аллювии Чулымо-Енисейской впадины на юге Западной Сибири [205, с. 896].

Канско-Ачинский бассейн: юрские бурые угли. При среднем содержании Zr в углях камалинской (нижнеятатской) подсвиты всего 13 г/т, аномальное достигает 360 [278, с. 84].

Кузбасс: пермские каменные угли. При фоновом содержании Zr на уровне мирового кларка обнаружены аномальные концентрации Zr на Ольжерасском месторождении, в пласте XI усятской свиты Р₁ мощностью 1.9–2.5 м [6, 251]. Здесь циркониеносным является прослой углестых песчаников и алевролитов мощностью 0.10–0.13 м, расположенный в 0.3–0.5 м от кровли пласта и прослеженный по простираению более чем на 5 км. Среднее содержание Zr в этом прослое составляет 1600 г/т при максимальном 2000. Характерно, что и содержания Hf в данном прослое почти на порядок выше, чем в углевещающих породах (5.2 г/т). Аномалии Zr сочетаются с мощными накоплениями Nb,

¹¹ Письменное сообщение, март 2002 г.

Ta, Be, Sn, U, Th, Hg, TR. Минеральной формой Zr является циркон. Весьма существенно, что Zr заметно накапливается и в пачке угля мощностью 0.2–3 м непосредственно над рудоносным прослоем, где содержания его составляют 600–900 г/т угля и 3400–6000 г/т золы [6, с. 86], а также отчасти и в припочвенной пачке угля (до 1500 г/т золы). Максимальные концентрации Zr в золах этого пласта на Ольжераском месторождении достигают 1 %, но резкие аномалии на уровне 2000–3000 г/т золы отмечены и в нескольких других его пластах (Томь-Усинский район), а также в разновозрастных углях Сибиргинского разреза (Мрасский район) [251], что подчеркивает циркониевую геохимическую специализацию углей заметной части всего южного региона Кузбасса.

Минусинский бассейн: карбоновые и пермские каменные угли. По данным 333 анализов, средние содержания Zr в трех месторождениях явно повышены и составляют 48.4 г/т (Бейское месторождение, $n = 57$), 58.9 (Изыхское, $n = 103$) и 64.0 (Черногорское, $n = 173$). Наибольшая аномалия Zr, зафиксированная в товарной продукции разреза Абаканский, составляет 3000 г/т угля или > 1 % в пересчете на золу [9]. В золошлаковых отходах ТЭС, сжигающей угли разреза «Изыхский», среднее содержание Zr составляет 660 г/т [176].

Улугхемский бассейн: палеогеновые бурые угли. По пробам из скважин, вскрывшим угли восточной части Улугхемского бассейна Республики Тыва, содержание Zr достигает 200 г/т при среднем 54 г/т [43].

Иркутский бассейн: юрские бурые угли. В монографии «Угольная база России» [278, с. 391] приведено среднее содержание Zr в золе углей Азейского месторождения, составляющее 730 г/т. Несмотря на явную аномальность данной цифры (вызывающей сомнение) она никак не комментируется. Более того, авторы-составители «Угольной базы» пишут, что «среднее содержание малых элементов в углях Иркутского бассейна невысокое» [278, с. 392].

Ленский бассейн: нижнемеловые угли. На Жиганском месторождении зрелых бурых углей в сборной пробе (составленной из 14 проб, взятых из четырех пластов) с зольностью 13.7 % было определено 49.5 г/т Zr (в угле) и 361 г/т Zr (в золе). В секционной пробе, отобранной из пласта 21 мощностью 2 м, в интервале 0.4–0.6 м от его подошвы, было определено 79.4 г/т Zr (в угле) и 397 г/т Zr (в золе) [245].

Забайкалье: меловые и юрские каменные угли. Аномалии Zr (до 800 г/т золы) отмечены в Хилокском, Галгатинском и Окино-Ключевском месторождениях Южного Забайкалья [179, с. 117].

Приморье: молодые бурые угли. Здесь известно несколько месторождений (Чернокаменское и др.), в которых содержание Zr составляет 200–1100 г/т угля и 2000–7000 г/т золы [739]. По свидетельству В.В. Середина (письменное сообщение, 2000 г.), в бурых углях Ванчинского месторождения среднее содержание Zr составляет 440 г/т золы.

Белоруссия: неогеновые бурые угли

Аномалии циркония имеются в углях полтавской свиты [28].

Украина: палеогеновые бурые угли

Отмечались накопления циркония в золах углей Днепровского бассейна [61].

Казахстан: юрские угли

По данным А.З. Юровского [335] в Шоптыкольском месторождении содержания циркония в рядовом угле превышают 200 г/т.

Болгария: палеогеновые бурые угли

Повышены содержания Zr в эоценовых углях бассейна Марица-Восток [171].

Венгрия: юрские каменные угли

Если верить опубликованным анализам, то угли бассейна Мечек представляют собой настоящий геохимический феномен. Здесь при средних содержаниях Zr в золах близких к 2000 г/т, аномальные содержания достигают 50 000, причем намечается некоторая связь таких аномалий с дюреновыми углями [413]. По-видимому, это наиболее высокое содержание Zr, когда-либо сообщенное в литературе по углям.

Австрия: апоугольные (?) графиты

Аномальное содержание Zr (3000 г/т) отмечено в золе малозольного графита из Каринтии; возможно, этот графит апоугольный [576].

Португалия: неогеновые лигниты

По не очень надежным старым данным [423], содержания циркония здесь могут быть аномальными.

ЮАР: карбоновые каменные угли

В углях месторождения Фирфонтейн содержится в среднем 350 г/т Zr [817].

Австралия: пермские и триасовые угли

В пермских каменных и триасовых твердых бурых углях содержания Zr достигают 300 г/т, что на два порядка выше, чем в палеогеновых бурых [380]. В частности, для месторождения Гуннедах сообщались содержания до 14 000 г/т золы [802].

Китай: верхнепермские каменные угли

На западе провинции Гуйчжоу, по сравнению с геохимическим фоном для китайских углей, среднегеометрическое содержание Zr повышено и составляет 118 г/т при колебаниях от 24 до 1852. Максимум зафиксирован в пласте № 34 на месторождении Zhijin в угле с $A^d = 38.06\%$ и $S_{tot} = 1.35\%$ [417]. Пласт № 9 мощностью 0.91 м и со средней зольностью 35.02 % был охарактеризован 15 среднепластовыми бороздовыми пробами; среднее содержание Zr составило 842 г/т [415].

В сернистых углях автономного региона Guangxi в южном Китае по четырём пластам (4 пластовых и 11 секционных проб) из четырех действующих шахт среднее содержание Zr составляет 492 г/т. Максимальное содержание – 926 и 5060 г/т в пересчете на золу¹² – отмечено в шахте Lilihuangling в пласте № 4-нижнем мощностью 2.0 м, в его верхней секции длиной 1.1 м, с зольностью 18.3 % и $S_{общ} 7.4\%$ [832].

США: разные угли

Аномалии циркония известны в карбоновых каменных углях Аппалачского и Иллинойского бассейнов, а также в молодых лигнитах Южной Дакоты [428, 702] и Техаса [428]. Например, в золе очень малозольного маломощного пласта Амос в СЗ Кентукки содержание Zr достигает 1300 г/т [554, р. 39–40]. Зола угля пласта Stockton в Восточном Кентукки также заметно обогащена цирконием. В девяти колонках (59 обр.) аномалии Zr, превышающие 400 г/т золы (401–1060 г/т), встречены в 34 % всех проб [549].

¹² Наш пересчет.

3.2.5. УГОЛЬНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ

Исключительно высокое содержание Zr обнаружено в угольных включениях среди нижнемеловых отложений Ленского бассейна [310] и Западного Шпицбергена [182]. Например, в золе углефицированного ствола, сложенного витреном ($A^d = 6\%$) и захороненного в нижнемеловых дельтовых песках на р. Чаакыйя (Приякутский район Ленского угленосного бассейна), содержится 7696 г/т Zr [310]. В среднем же, по семи выборкам (1110 анализов) золы угольных включений содержат 380 ± 300 г/т Zr [311, с. 106], что в 1.8 раза выше зольного кларка Zr для углей в пластах.

По ранее опубликованным данным, в золе витреновой линзы из олигоценовых конгломератов на Волчепольском угольном месторождении в Болгарии обнаружено 2300 г/т циркония [786]. По новым табличным данным Гр. Ескенази [456] можно сравнить содержание Zr в сопоставимых по зольности витренизированных древесных включениях и в витрене из бурогоугольных пластов. Такое сравнение показывает мощное обогащение «изолированного витрена» (во включениях) с пластовым витреном: в 11–24 раза по углю и в 4–6 раз по золе. В маложелезистом ядре углефицированного ствола накопление циркония проявлено вдвое сильнее, чем в витрене.

Возможно, что описанные в последние годы высокие концентрации Zr «в бурых углях» на выклинивании региональных зон пластового окисления на территории Западно-Сибирской плиты – до 3000 г/т циркония (в золе?) [299, с. 672] относятся в действительности к угольным включениям, а не к углям в пластах¹³. К сожалению, эти два разных генотипа редкометалльных концентраций, выделенные нами еще в 1963 г. [313], до сих не различаются многими геологами.

В золе лигнитизированной древесины, захороненной в плиоценовых галечниках вскрыши Павловского бурогоугольного месторождения в Приморье в среднем по анализам 12 образцов определено 392 г/т Zr, максимальное содержание достигает 800 г/т. В числе минеральных и микроминеральных фаз отмечен безгафниевый бадделейт ZrO_2 [254].

3.2.6. ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ

Высокий кларк Zr в осадочных породах означает обязательное присутствие в углях средней и особенно высокой зольности минеральной силикатной фракции циркония – либо в составе кластогенного циркона, либо в составе глинистого вещества. Вместе с тем, средний зольный КК и, в особенности, факты мощных концентраций Zr в некоторых углях и в угольных включениях, в которых нет кластогенной зоны, заставляют допускать присутствие в углях формы $Zr_{орг}$ в составе виртуальной фракции $Zr_{сorb}$ (и отчасти $Zr_{био}$). Так, еще из данных М. Отте по рурским углям было известно о значительном накоплении Zr в золе витритовых концентратов – до 7000 г/т! [687]. Однако необходимо иметь в виду, что эта форма может трансформироваться с образованием микроминерального аутигенного циркона. Поэтому все косвенные оценки форм нахождения циркония в каменных углях, оценивающие долю формы $Zr_{орг}$, нельзя считать надежными.

¹³ Подробнее об этих зонах см. разд. 2.2. «Скандий», с. 110–111.

Соотношение виртуальных фракций или модальных форм

Это соотношение изменяется в широких пределах – от полного преобладания кластогенного циркония (и соответственно формы $Zr_{мин}$) до соизмеримых вкладов $Zr_{класт}$ и $Zr_{сорб}$, с весьма заметной долей либо формы $Zr_{орг}$, либо ее деривата – микроминеральной формы циркония.

Например, статистическая обработка анализов 24 проб типовых углей, представляющих основные бассейны Великобритании, показала, что главным носителем циркония является иллит [757]. В визейских углях Южного Тимана в ряду «угли → углистые аргиллиты → слабоуглистые аргиллиты» содержания Zr нарастают от 120 до 210 г/т, но в золах, напротив, убывают от 390 до 270 г/т. Это явственно указывает на присутствие здесь фракции $Zr_{сорб}$ [317]. В нижекарбоновых углях Львовско-Волынского бассейна Украины Zr дает слабый максимум в золах средних по плотности фракций (1.30–1.35 г/см³), и реже отмечалось накопление его в золе только тяжелых фракций [199]. Такое распределение указывает на существенное участие фракции $Zr_{сорб}$.

Отмечая некоторое накопление Zr в золе юрских бурых углей Алакульского месторождения (Казахстан), Т.М. Азизов [2] указал на примерные равные концентрации Zr в золах «органической» и «минеральной» фракций угля (с плотностью меньше и больше 1.9 г/см³ соответственно). Это означает существенную долю в этих углях формы $Zr_{сорб}$.

В миоценовых бурых углях Беганьского месторождения Западной Украины содержание Zr в легких фракциях составляет 140–160, а в тяжелых 70–110 г/т золы. В плиоценовых углях Zr заметно меньше, а распределение его по фракциям равномернее (46–65 г/т). В первых углях основным носителем Zr являются самая легкая и промежуточная (1.6–1.8 г/см³) фракции, во вторых же выраженного носителя Zr не видно [259]. Очевидно, что в миоценовых углях Zr обогащает сорбционную золу, но зато в плиоценовых – выше вклад этой золы в валовое содержание. Действительно, на первые две фракции (< 1.6 г/см³) здесь приходится около 45 %, а в Беганьском месторождении только около 26 % валового Zr .

В углях Печорского бассейна соотношение виртуальных фракций $Zr_{сорб}:Zr_{тер}$ оценивают как 1:5–1:6 [225]. Это значит, что заметный вклад фракции $Zr_{сорб}$ может проявиться только в очень малозольных углях, где мало $Zr_{тер}$. На Воркутском месторождении величина «пороговой» зольности для $Zr_{сорб}$ (выше которой фракция $Zr_{сорб}$ в углях практически отсутствует) составляет около 50 %.

В циркониеносных углях бассейна Мечек (Венгрия) на месторождении Комло максимальные содержания Zr в углях (около 400 г/т) наблюдаются в интервале зольности 30–50 % и убывают как в менее зольных углях (100 г/т), так и в углистых породах (150 г/т в интервале зольности 70–90 %). Таким образом, налицо типичный *сорбционный оптимум*, характерный для типоморфных (органотфильных) элементов [309].

В трех образцах энергетических углей Австралии и США комплексным методом было полуколичественно оценено фазовое распределение циркония между ОВ и МВ, а также по минералам МВ [715]¹⁴. В одном угле резко доминирует минеральный цирконий (в глинистом веществе?) – 90 %, но в двух других вклад форм $Zr_{орг}$ и $Zr_{мин}$ соизмерим (60:40).

¹⁴ Подробнее об этих углях см. разд. 1.1. «Литий», с. 17–18.

В плотностных фракциях двух астурийских каменных углей (СВ Испании), отличающихся только степенью метаморфизма [710, р. 373–374] отмечается заметное присутствие циркония в золах легких фракций (имеющих зольность 10.5 и 6.6 %), что нельзя полностью отнести на счет терригенной золы. Это указывает на некоторый вклад и виртуальной фракции $Zr_{\text{сорб}}$. Можно думать, что отношение $Zr_{\text{сорб}}:Zr_{\text{тер}}$ в этих углях близко к единице, т. е. терригенная и сорбционная зола содержат примерно равные концентрации циркония.

О вероятном соотношении форм Zr в двух бурых существенно витринитовых углях можно приблизительно судить по результатам фазовых анализов, выполненных таджикскими геохимиками [1]. В обоих углях доминирует минеральный цирконий, хотя в александрийском угле (Украина) ощутима и фракция $Zr_{\text{орг}}$.

По 16 анализам среднекарбонových (12) и нижнепермских (4) углей, а также пород почвы, кровли и партингов (4 обр.) из крупнейшего в Китае угледобывающего карьера Antaibao (провинция Шаньси), содержание Zr составляет от 37 г/т (малозольный уголь из карбонového пласта 9) до 344 г/т (уголь из пермского пласта 4 с зольностью 7.49 %), при содержании Zr во вмещающих породах 124–300 г/т [635, р. 56]. Эти данные, как нам представляется, определенно указывают на присутствие здесь виртуальной фракции $Zr_{\text{сорб}}$, поскольку пересчет максимального содержания на золу даст явно аномальное содержание Zr 4593 г/т.

Цирконий, содержащийся в «гелинитах» из эоцен-миоценовых бурых углей Восточной Германии, можно рассматривать как чисто сорбционный, содержание его составляет около 150 г/т золы [753]. Такое содержание вполне сопоставимо с концентрациями Zr в терригенной золе многих углей, это значит, что в малозольных углях вклад сорбционного Zr может оказаться преобладающим.

В юрских углях Кавказа Zr сильно концентрируется в золе легкой фракции ($< 1.3 \text{ г/см}^3$) – 1300 г/т; много его и в золе сравнительно малозольных углей ($A \sim 7.5 \%$) – 540 г/т; в остальных углях и углистых аргиллитах в интервале зольности 15–65 % содержания Zr ниже и сравнительно мало меняются (70–160 г/т) [103]. Такое распределение с очевидностью указывает на присутствие в этих углях фракции $Zr_{\text{сорб}}$, при соотношении концентраций $Zr_{\text{сорб}}:Zr_{\text{клас}} \sim 10:1$ или даже еще более сдвинутом в пользу $Zr_{\text{сорб}}$ ¹⁵.

Суббитуминозный испанский уголь с зольностью 26.5 %, сжигаемый на крупной ТЭС, содержит 46 г/т Zr . Путем статистической обработки данных минералогических и химических анализов плотностных фракций было рассчитано распределение Zr в угле: 82 % в ОВ, 6 % в алюмосиликатах и 12 % в акцессорном цирконе [714, р. 336].

По оценке чешских исследователей [600], доля формы $Zr_{\text{орг}}$, определенная расчетным путем по анализам плотностных фракций двух ближе не охарактеризованных углей, составляет, % от валового содержания в угле:

Бурый уголь Северо-Чешского бассейна (миоцен) 53
Каменный уголь Верхнесилезского бассейна (верхний карбон) 62.

¹⁵ Следует иметь в виду, что соотношение концентраций не идентично соотношению вкладов: последнее определяется еще и количествами виртуальных фракций. Другими словами, сорбционная зола может быть очень богата данным элементом, но ее может быть мало, так что золой-носителем окажется кластогенная [309, с. 100].

В мощном пласте неогеновых сернистых лигнитов Центральной Анатолии (Турция, р-н Бейпазари), в минеральной части которых доминируют цеолиты и пирит, установлена корреляция $Zr-OV$ [716], указывающая если не на доминирование, то по крайней мере на заметный вклад формы Zr_{org} .

Оценки «organic affinity» Zr для каменных углей из четырех угольных пластов США¹⁶, полученные с помощью кривой обогатимости [466, р. 37–40], составляют от 4 до 60 % от его валового содержания в изученных каменных углях, без какой-либо связи с их зольностью.

Микроминеральная форма

Существует согласие всех исследователей в отношении того, что единственной собственной минеральной формой Zr в углях является циркон [65, 380, 385, 457, 471, 498, 544, 595]. Например, на основе микрозондовых данных, Р. Финкельман отмечает, что преобладающей формой Zr в каменных углях США является акцессорный циркон. В углях Западной Вирджинии выделения циркона имеют средний размер около 5 мкм, а расчетное содержание формы $Zr_{мин}$ получается около 120 г/т, что может нацело обеспечить валовое содержание Zr [472].

Проблема, однако, заключается в определении генезиса этого циркона – весь ли он является кластогенным (терригенным или вулканогенным)? Такой вопрос возникает в отношении очень мелких кристалликов микронных размеров, равномерно распределенных в угольном OV и не отделяемых от него при фракционировании. Например, некоторые кристаллики циркона, которые наблюдались в порах инертинита, Р. Финкельман считает аутигенными [471, р. 240]. Д. Свейн подвергает сомнению заключение Ч. Уорда [801] о преобладании формы Zr_{org} в большинстве углей Австралии, изученных последним. Он допускает, что в них может присутствовать циркон, дисперсно распределенный в угольном OV [768, р. 181]. Очевидно, что если это соответствует действительности, то мы имеем дело с аутигенным микроминеральным цирконом.

Обсуждая форму нахождения циркония в углях, обогащенных им (где накопление металла связано с пирокластикой), В.В. Середин отмечает преобладание тонкодисперсных (микроминеральных) форм. «Среди них выделяются как первичные магматические минералы (кристаллические цирконы), так и аутигенные цирконы, а также $PЗЭ$ - и Zr -содержащие фосфаты и алюмофосфаты из группы крандаллита...» [245, с. 460].

Сульфидная форма?

На содержание Zr были проанализированы три образца пиритов из среднекарбонových угольных пластов Северного Китая: один нодулярный (~ 24 г/т) из темных алевролитов, и два слоистых из самих углей (8–17 г/т). Установленную разницу относят за счет различного содержания Zr в среде формирования пирита в период диагенеза [634, р. 305–306].

Изменение форм нахождения

Такое изменение может происходить как в термальном эпигенезе, так и при гипергенном окислении углей.

¹⁶ Подробнее об этих пластах см. разд. 1.1. «Галлий», с. 233.

Катагенез (угольный метаморфизм)

В бурых углях США Zr имеет высокий «показатель ОА» («organic affinity»), т. е. в них преобладает форма $Zr_{орг}$ [659]. Однако в битуминозных углях Иллинойса он почти исключительно находится в форме микроскопических зерен циркона, имея низкий «показатель ОА». Предполагают, что при метаморфизме углей происходила трансформация $Zr_{орг} \Rightarrow Zr_{мин}$ [670, р. 22–23].

При мягком электролизе (рН средней камеры ~ 5.5) газового донецкого угля и вмещающего аргиллита из угля в раствор перешло 1–10 % Zr, а из аргиллита не перешло ничего. Такая (подвижная) форма Zr трактуется В.Ф. Раздорозным как сорбированная. Эти данные позволяют построить примерный баланс форм Zr в данном угле, %:

| | |
|--|--------------|
| Иммобильный, в составе ОВ и минерального вещества угля | до 90; |
| Сорбированный на органическом веществе угля | до 10; |
| Сорбированный на минеральном веществе угля | нет |

Вполне вероятно, что это соотношение форм циркония – не первично, а сложилось в результате метаморфизма угля.

Гипергенез

Выше уже приводились факты определенной подвижности циркония в процессах окисления углей, что можно связывать с возникновением при этом вторичных гуминовых кислот, способных как переносить цирконий, так и фиксировать его в иммобильной форме. Например, на Бейском месторождении Минусинского бассейна по мере окисления угля пласта 19а, содержания циркония возрастают от ~ 50 г/т в свежем до 100 г/т в выветрелом, а затем резко подскакивают до 500 г/т – в сильно выветрелом зольном угле [9].

3.2.7. ФАКТОРЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Как и для других элементов-примесей умеренной углефилльности, главным фактором, определяющим распределение Zr в конкретном угольном пласте, является зольность, которая обычно маскирует влияние двух других более слабых факторов – петрографического состава угля и положения угля в колонке пласта.

Зольность

Вид зависимости в координатах «зольность – содержание Zr в угле» определяется соотношением виртуальных фракций $Zr_{класт}$ и $Zr_{сорб}$. При преобладании кластогенного циркония обычно наблюдается линейная позитивная корреляция, но при существенном вкладе фракции $Zr_{сорб}$ линейность зависимости искажается и появляются промежуточные максимумы. Рассмотрим имеющиеся данные, расположив материал в примерной последовательности убывания роли кластогенной виртуальной фракции циркония в углях.

Анализы 74 образцов углей разной зольности, представляющих собой плотностные фракции, выделенные из 12 размерных фракций английского каменного угля Gascoigne Wood, поступающего на ТЭС, показали очень тесную линейную корреляцию «Zr в угле – зольность» (рис. 28). Такая корреляция интерпретируется как свидетельство вхождения Zr в глинистое вещество угля.

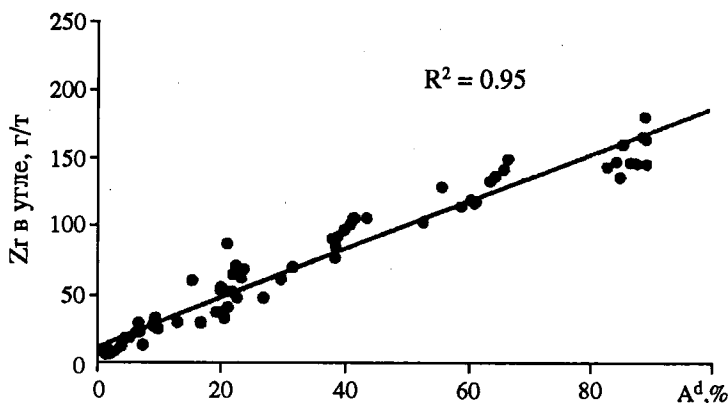


Рис. 28. Зависимость содержания Zr в товарном каменном угле Gascoigne Wood от зольности фракций (взято у Ф. Уигли и др. 1999 г. [814, р. 43])

При среднем содержании Zr в турецких нижнеэоценовых углях бассейна Соргун 17 г/т ($A^d \sim 18\%$), содержания его отчетливо нарастают по мере роста зольности (г/т): 4.6 ($A^d = 5.2\%$) \Rightarrow 12 ($A^d \sim 10.5\%$) \Rightarrow 27 ($A^d \sim 30\%$) [589], что в данном случае связано с доминированием формы $Zr_{\text{мин}}$.

По 69 пробам, отобраным по простиранию пласта олигоценовых лигнитов (бассейн Boveu, Южная Англия) в профиле длиной ~ 200 м, Zr показал сильную позитивную корреляцию с зольностью: $r(Zr - A^d) = 0.92$ [653].

По данным Гр. Ескенази [457], в болгарских (преимущественно третичных) углях по мере роста зольности содержания Zr дают в общем только два типа кривых: а) монотонно растут с приостановкой в интервале зольности 40–60 %; б) растут, но с промежуточными максимумами: либо с одним ($\sim 45\%$, Пчеларово), либо с двумя (~ 35 и $\sim 70\%$, Волче Поле). При этом замечательно, что практически нигде содержание Zr в золе углей не показывает ясной обратной зависимости от зольности, кроме циркониеносного месторождения Волче Поле, где Zr резко обогащает золы самых малозольных углей до ~ 480 г/т. В остальных месторождениях по мере роста зольности содержания Zr в золе либо слабо меняются, либо несколько нарастают (как в углях), но форма этих кривых обычно непростая. Все это указывает, что в большинстве болгарских месторождений доминирует форма $Zr_{\text{мин}}$ в составе терригенной виртуальной фракции $Zr_{\text{тер}}$. Например, в палеогеновых лигнитах пласта 1 на месторождении Трояново содержания Zr в функции зольности описываются квадратичным уравнением: $Zr \text{ (г/т)} = 11.3A^2$. Такая форма зависимости означает, что состав терригенной золы изменяется по мере роста зольности – а именно, обогащается цирконием [227]. В бурых углях нижнеплиоценового месторождения Елхово, по данным анализов 72 керновых проб из трех пластов, средние содержания Zr околокларковые. В ряду «уголь ($A^d = 23.3\%$) \Rightarrow углистые породы ($A^d = 52.1\%$) \Rightarrow безугольные породы ($A^d = 86.0\%$)» содержания Zr в угле нарастают, а в золе – почти не изменяются [86]:

в угле 23 \Rightarrow 51 \Rightarrow 81; в золе 103 \Rightarrow 106 \Rightarrow 95

Такое распределение указывает на то, что сорбционная зола бедна цирконием и практически весь цирконий сосредоточен в терригенной золе.

В золе буроугольного пласта Балпенский Софийского плиоценового бассейна содержится в среднем 54 г/т Zr. По группам углей нарастающей зольности Zr распределен следующим образом [128, с. 166, 168], г/т):

| | | | | |
|------------------------------|----|----|----|----|
| Средняя зольность, % | 15 | 30 | 50 | 65 |
| В угле (наш пересчет с золы) | 6 | 23 | 20 | 16 |
| В золе | 40 | 75 | 40 | 24 |

Как видим, содержания Zr по мере роста зольности и в угле и в золе проходят через максимум в средnezольных углях. Такое соотношение указывает на определенный вклад виртуальной фракции $Zr_{\text{сорб}}$.

В каменных углях верхнеэоценового месторождения Сухострел (ЮЗ Болгария) Zr содержится в среднем по 53 анализам ~ 8 г/т [127, с. 84]. По мере роста зольности содержание Zr в угле изменяется по кривой с максимумом на высокозольных углях, а в золе не меняется, сильно снижаясь только в наиболее зольных углях, г/т:

| | | | | |
|------------------------------|-----|-----|------|-----|
| Средняя зольность, % | 15 | 25 | 35 | 45 |
| В угле (наш пересчет с золы) | 4.5 | 7.5 | 10.5 | 4.5 |
| В золе | 30 | 30 | 30 | 10 |

Это означает, во-первых, присутствие здесь аутигенной виртуальной фракции $Zr_{\text{сорб}}$, а во-вторых, некоторое фиксированное соотношение фракций $Zr_{\text{сорб}}:Zr_{\text{клас}}$, обеспечивающее примерное постоянство их суммы.

Для плиоценовых углей Беганьского месторождения Западной Украины [259] содержания Zr в функции зольности описываются уравнением линейной модели: $Zr \text{ (г/т)} = 0.48A$. Здесь, как и во многих аналогичных случаях (например, для титана) линейный график дает ложное представление о нахождении Zr исключительно в кластогенной золе. На самом деле, известно, что простая линейная модель гетерогенна и поэтому часто аппроксимирует зависимости для элементов с существенной долей сорбционной виртуальной фракции [227].

На эоценовом буроугольном месторождении Vermillion Creek в Вайоминге (бассейн Грин-Ривер), Zr, по данным анализа семи образцов [535], сложным образом связан с зольностью, но в целом картина типична для углефильных элементов: отсутствие ясной зависимости для углей и обратная зависимость для зол, осложненная промежуточным максимумом на углях с зольностью около 30 %.

В трех образцах энергетических углей Австралии и США было изучено распределение Zr по шести плотностным фракциям [715]. Везде по мере роста зольности фракций наблюдается картина, типичная для углефильных элементов: рост содержаний Zr в угле (с промежуточным максимумом или без него) и убывание – в золе. Осложнение монотонных зависимостей в тяжелых фракциях может объясняться присутствием акцессорного циркона.

Петрографический состав

В юрских углях Кавказа [103] отношение концентраций $A_{\text{био+сорб}}$ (зола фракции $< 1.3 \text{ г/см}^3$) к $A_{\text{клас}}$ (зола фракции $> 1.6 \text{ г/см}^3$) зависит от петрографического состава углей. В нижних пластах относительно зольных углей с преобладанием фюзинит-гелинит-телинитовых (и с доминированием кварца в терригенной золе), расчетное отношение концентраций в этих фракциях составляет 24 : 1, в то же время в верхних малозольных пластах с преобладанием паренхитолитов (и с более глинистым составом терригенной золы) это соотношение составляет 8 : 1. Такая картина, по

мнению Л.Я. Кизильштейна, может указывать на преобладание доли Zr, переносившегося во взвеси, по сравнению с долей переносившегося в растворе.

Важную информацию о зависимости содержаний Zr от петрографического состава нижнемеловых каменных углей Буреинского бассейна получил И.В. Китаев путем гравитационного фракционирования 12 проб, представлявших петрографические типы углей с разной зольностью, %: блестящие ($A^d = 11.7-22.8$), полублестящие ($A^d = 24.3-29.7$), полуматовые ($A^d = 32.2-44.7$) и углистые породы ($A^d = 53.4-63.6$). Изучения кривых распределения Zr по фракциям показало зависимость вида кривых от угольного литотипа.

В малозольных блестящих углях содержание Zr в функции зольности обычно растет быстро, но с небольшим промежуточным максимумом во второй фракции ($1.4-1.5 \text{ г/см}^3$) и с резким последующим обогащением «породной» фракции.

В средnezольных полублестящих углях и в *высокозольных полуматовых углях* содержание Zr обычно нарастает почти линейно, но довольно слабо.

В углистых породах в первых трех фракциях содержание Zr очень слабо меняется, но скачком увеличивается в преобладающей тяжелой породной фракции. И.В. Китаев делает напрашивающееся заключение, что в углистых породах кластогенная зола является и носителем и концентратом Zr [111, с. 72]. Однако при этом упускается из виду, что содержание Zr в самой тяжелой фракции углистых пород *выше, чем в безугольных породах!* Это значит, что одного кластогенного источника циркония недостаточно и, следовательно, имеется добавка аутигенной фракции $Zr_{\text{сорб}}$, может быть, не в органической форме $Zr_{\text{орг}}$, а в неорганической форме $Zr_{\text{глин}}$ – циркония, сорбированного на глинистом веществе.

Положение угля в колонке пласта

Хотя, как уже отмечалось выше, распределение циркония в колонке угольного пласта часто маскируется распределением зольности, все же отмечаются случаи, когда он, подобно многим углефильным элементам, скапливается в контактных зонах пластов (вблизи кровли, почвы и породных прослоев). *При этом специфической особенностью циркония можно считать частое обогащение припочвенных пачек, что может указывать не только (и не столько?) на постседиментационное сорбционное накопление, сколько на присутствие в таких пачках первично-растительного циркония – фракции $Zr_{\text{био}}$.*

На Кангаласском месторождении Ленского бассейна опробование угольных пачек пласта Верхнего 29-ю равными секциями длиной 0.1 м показало содержания Zr от 100 до 760 г/т золы, в среднем – 360 г/т. Максимальное содержание установлено в угле прикровлевой секции ($A^d = 9.6 \%$) [264].

В верхнемеловом угольном пласте С (формация Mancos Shale, штат Юта) обнаружено заметное накопление Zr в приконтактных пачках, прилегающих к почве и кровле пласта и к прослоям тонштейнов. Если в центральных пачках средние содержания Zr составляют 259–364 г/т золы, то здесь 475 и 752 соответственно, достигая 1240 г/т [412].

В золе карбонового пласта каменного угля Danville Coal Member (Индиана), опробованного четырьмя секциями (отвечающими петро-

графическим пачкам), среднее содержание Zr 343 г/т, максимальное зафиксировано в прикровлевой пачке (0–15 см от кровли, $A^d = 20.05\%$) – 494 г/т. Еще больше Zr в золе выделенной из этого угля легкой фракции ($d \sim 1.55 \text{ г/см}^3$) – 809 г/т [652]. Эти данные, как нам представляется, ясно указывают на специфическое «контактовое» накопление циркония в данном пласте.

В пяти вертикальных профилях по карбоновому пласту Fire Clay (Восточный Кентукки), содержание Zr в золе секционных проб составляет 117–690 г/т. Аномальные значения зафиксированы в контактных секциях: под тонштейном (2870–4540) и над ним (1170–1300) [552].

Кроме того, серия детальных профилей по рабочим угольным пластам штата Кентукки (относящихся либо к Иллинойскому, либо к Аппалачскому бассейнам) показала характерное обогащение цирконием именно припочвенных пачек. Таковы профили по пластам Амос [554, р. 39–40], Manchester [732], Dean [644], Springfield [652], Blue Gem [555].

Например, весьма показательно мощное накопление циркония в золе угля припочвенной секции пласта Амос (СЗ Кентукки) длиной 8.2 см – 1300 г/т [554, р. 39–40]. Вследствие крайне низкой зольности этой секции (1.5 %) такое обогащение безусловно не может быть терригенным. Здесь должен доминировать либо постседиментационный $Zr_{\text{собр}}$, либо первично-растительный $Zr_{\text{био}}$.

Некоторое накопление циркония отмечено и в золе припочвенной секции пласта Manchester в графстве Clay, ЮВ Кентукки, имеющего среднюю мощность 0.65 м (0.48–0.74 м) и среднюю зольность 5.4 % (3.79–7.11 %) – 294 г/т (при среднем по 12 секционным пробам – 211) [732].

В пласте Dean, ЮВ Кентукки, опробованном на мощность 112.5 см шестью секциями (отвечающими петрографическим пачкам) Zr содержится в среднем 443 г/т золы. Наибольшее содержание отмечено в припочвенной пачке с относительно повышенной зольностью (11.48 %), несущей Zr 1740 г/т золы [644]. Однако такое накопление явно непропорционально зольности, поэтому можно думать, что здесь проявился либо специфический «контактовый» постседиментационный эффект, либо сказался вклад и первичной биогенной фракции $Zr_{\text{био}}$ за счет накопления Zr растениями-торфообразователями.

Аналогичное распределение наблюдается и в пласте карбонового высокосернистого каменного угля Springfield ($S_{\text{tot}} = 5.45\%$, $A^d = 12.91\%$) в Индиане, опробованного на всю мощность (149 см) пятью секциями (отвечающими петрографическим пачкам). Средневзвешенное содержание Zr составляет 145 г/т золы, максимум зафиксирован в припочвенной пачке – 202 [652].

Малозольный и низкосернистый пласт Blue Gem в ЮВ Кентукки мощностью 70 см был опробован пятью секциями. Приведенные Дж. Хауэром и др. [555] анализы показывают, что содержание Zr в золе обратно коррелирует с зольностью (наиболее богаты цирконием золы малозольных углей из средней части пласта), тогда как в угле зависимость скорее позитивная. При этом цирконий сильно концентрируется в золе припочвенной секции (табл. 68). При центрифугировании тонкоизмельченного угля (до крупности –325 меш, т. е. мельче 0.04 мм), в золе фракции из богатой припочвенной секции с плотностью 1.29 г/см^3 и с зольностью 0.60 % содержание Zr достигает фантастического значения 6.54 %. Выход этой циркониеносной фракции вполне заметен – около 13 %.

Таблица 68

Содержание Zr по секциям пласта Blue Gem в ЮВ Кентукки
(составлено по данным Дж. Хауэра и др., 1994 г. [555])

| Секции | A ^d , % | Zr, г/т золы | Zr, г/т угля* |
|-------------------------|--------------------|--------------|---------------|
| У кровли, 5443 | 9.15 | 226 | 21 |
| 5444 | 10.3 | 570 | 59 |
| 5445 (11.6 см) | 0.40 | 1180 | 4.7 |
| 5446 | 0.69 | 1300 | 9.0 |
| У почвы, 5447 (10.0 см) | 1.47 | 4830 | 7.1 |

* Наш расчет.

Как нам представляется, приведенные данные означают, во-первых, заметное присутствие сорбционной фракции $Zr_{\text{сорб}}$ (в форме $Zr_{\text{орг}}$ или может быть и в микроминеральной форме?), а также участие Zr в постседиментационных миграциях вещества в колонке угольного пласта, где цирконий явно обогащал припочвенный уголь (и, возможно, отчасти выносился из прикровлевой контактной зоны).

3.2.8. ВОПРОСЫ ГЕНЕЗИСА

В основном накопление Zr в углях было процессом сингенетическим и могло быть связано либо с высокоциркониевым петрофондом (в особенности, с развитием кор выветривания по обогащенному цирконием щелочному субстрату), либо с субсинхронным вулканизмом – заносом в углеобразующие торфяники циркониеносной пирокластики или разгрузкой в них углекислых вод с высокими содержаниями Zr.

Петрофонд

В обогащенных цирконием нижнеюрских углях бассейна Мечек в Венгрии [413] отмечается определенная региональная зависимость: по площади нарастание содержания Zr происходит с СЗ к ЮВ, то есть по мере приближения к породам фундамента в обрамлении бассейна. К сожалению, отсутствуют данные о содержаниях Zr во вмещающих породах, но нет сомнения, что цирконием здесь «заражена» вся угленосная толща.

Нам представляется, что накопление Zr в углях Мечека связано с формированием кор выветривания по кислому субстрату с вышекларковым его содержанием. Эта догадка подкрепляется тем, что в этих же углях отмечаются высокие содержания и других элементов-гидролизатов: Al, Ti, Be и отчасти Ga. Далеко неслучайно, что и другие угли, обогащенные цирконием – нижнекарбоновые подмосковные, южнотиманские, кизеловские и палеогеновые днепровские – имеют отчетливые парагенетические связи с формациями коры выветривания. Угленосные отложения этих бассейнов подстилаются или покрываются пестроцветами и часто замещаются ими по латерали, а представлены олигомиктовыми кварцевыми песками или песчаниками и каолинитсодержащими глинами, которые иногда переходят в аллиты или настоящие бокситы. И в этих углях также накапливаются не только Zr, но и другие элементы-гидролизаты: Al, Ti, Be, Ga, Sc, TR, Nb [309, с. 200–202; 317].

В верхнеюрских каменных углях Эгийн-Голского месторождения Северной Монголии установлены аномалии Zr, достигающие 500 г/т золы. Конкретный источник Zr не указан, но это могут быть девонские щелочные граниты и сиениты на бортах угленосной впадины [179].

Накопление циркония (и гафния) в углях Минусинского бассейна позволяет предположить, что в составе петрофонда были мелкие интрузии щелочных гранитоидов среди вулканитов девона. Помимо накопления в золах Минусинских углей таких характерных элементов-примесей, как Zr, Hf, Y, Nb, они также обогащены глиноземом, что рассматривают как дополнительный признак участия щелочных пород в составе петрофонда [9, с. 119]. При этом площадное распределение циркония (и гафния) отражает бывшее направление сноса терригенного материала: «Увеличение содержания циркония и гафния в северном направлении отчетливо просматривается в пределах одного пласта. Так, для пласта XXVIII Изыхского месторождения возрастание уровней накопления элементов с юго-востока на северо-запад прослежено на расстоянии более 5 км... Преимущественное поступление циркония со стороны северо-западного обрамления подчеркивается и характером ореолов его распределения в пласте “Духаршинный...”» [9, с. 116].

Аналогичная закономерность отмечена в палеогеновых лигнитах региона Форт Юнион, США, где средние содержания Zr в западной части Северной Дакоты и восточной части Монтаны сильно различаются: 16 и 26 г/т соответственно. На карте в изолиниях видно отчетливое нарастание содержания циркония к СЗ углу площади, и точно так же распределена и зольность лигнитов. Это дало основание для палеогеографической реконструкции: источник терригенного материала располагался на С и СЗ, и в палеогене обломочный материал доставлялся в бассейн торфонакопления реками, текущими с С-СЗ на В-ЮВ [775].

Синхронный вулканизм

Другим фактором накопления Zr в углях мог быть кислый вулканизм, так как хорошо известно обилие циркона во многих каолининовых тонштейнах – продуктах болотного выветривания кислых пеплов.

Выше уже отмечалось различие содержания циркония в контактовых пачках верхнемелового угольного пласта С (формация Mancos Shale, штат Юта) [412], г/т:

| | |
|------------------------------|-----|
| Пачки у почвы и кровли | 475 |
| Пачки около тонштейнов | 752 |

Поскольку зольность обоих типов приконтактных углей почти одинакова ($A^d = 9.8 \%$, $n = 17$ и $A^d = 9.4 \%$, $n = 16$), различие между ними следует отнести за счет пеплового материала. Более того – поскольку содержание Zr в тонштейновых партингах составляет только 75 г/т, то указанное различие обязано вкладу $Zr_{орг}$. Очевидно, что Zr выщелачивался из партингов и связывался прилегающим торфяным (или уже буроугольным?) ОВ.

Возможно, такова же природа накоплений циркония в углях Рура с характерным для них обилием тонштейнов. Накопление Zr в неогеновых сернистых лигнитах Турции связывают с [андезитовым] субсинхронным вулканизмом [716]. Аномалию Zr на китайском месторождении Zhijin также связывают с присутствием в угле значительного количества пирокластики, формирующей несколько морфотипов частиц с той или иной примесью угольного ОВ.

Пирокластика, по-видимому, имела андезитовую или андезито-базальтовую природу и представлена как кристаллами (кристобалит и авгит), так и продуктами растворения и гидролиза вулканического стекла [416].

Вначале считали, что для обогащенных цирконием (и гафнием) углей Ольжерасского месторождения Кузбасса наиболее вероятным источником металлов были редкометалльные граниты в южном обрамлении бассейна, материал размыва которых попадал в пермские углеобразующие торфяники [6, 251]. Однако в последнее время появились соображения о том, что более реальным источником Zr и его спутников был кислый (или щелочной) вулканический пепел.

Выше отмечалось, что в пласте Fire Clay в восточной части штата Кентукки максимальное содержание Zr было обнаружено в пачке угля, непосредственно под тонштейном. Поскольку в самом тонштейне циркония существенно меньше (570–1820 г/т золы), то был сделан вывод о том, что тонштейн послужил источником циркония для соседнего угля. Это подтверждается и характерным различием облика циркона: эвгедрального в тонштейне и субгедрального (аутигенного!) в угле [552]. Показательно сравнение пластов Fire Clay и Pond Creek. Оба они имеют практически одинаковую зольность, но совершенно несравнимы по содержаниям циркония. Судя по табличным данным, приведенным в статье Дж. Хауэра и др. [551, р. 285], аномалии Zr (300 г/т золы) в первом пласте встречены в 65 % проб (355–908 г/т), а во втором – только в 7 (307–361 г/т). Очевидно, что обогащение пласта Fire Clay цирконием обязано примеси кислой пирокластики, «вещественным доказательством» чего является присутствие в нем прослоя тонштейна.

В 35 образцах пермских каменных углей Нового Южного Уэльса (бассейн Gunpedah, Австралия) средние содержания Zr составляют 299 г/т при колебаниях 70–789 г/т. Была выявлена неожиданно четкая корреляция содержаний Zr и P в углях с примерно постоянным отношением $Zr:P \sim 2$; полагают, что она вызвана совместным накоплением циркона и анатаза в тяжелых минеральных фракциях. Однако, как отмечает В.В. Середин, *«наличие аутигенных минералов Zr может указывать на присутствие в исходной тefре не только циркона, но и других его менее устойчивых минералов-носителей. Например, армстронгит ($CaZrSi_6O_{15} \cdot nH_2O$), встречающийся в щелочных магматических породах, при окислении быстро трансформируется в нормальный циркон»* [245, с. 460]. На петрогенетической диаграмме в координатах $Zr/TiO_2-Nb/Y$ точки изученных австралийских углей располагаются в поле кислых эффузивов: дацитов, риодацитов и риолитов. Наряду с явно повышенным средним содержанием Zr и присутствием малозольных углей ($A^d = 3.1-4.7\%$) с мощным накоплением Zr в золе (до 1.4 %!) эти данные поддерживают версию о пирокластическом источнике циркония в данных углях [802]. Заметим, что столь высокие концентрации Zr в золе возможны только при допущении решающего вклада виртуальной фракции $Zr_{\text{сorb}}$, которая может иметь аутигенные модальные формы $Zr_{\text{орг}}$ или микроминеральную $Zr_{\text{микромин}}$. Следовательно, пирокластический циркон должен был растворяться в торфяных водах и в дальнейшем сорбироваться на торфяном ОВ. Наконец, высокие содержания Zr в углекислых водах теоретически вполне могли бы приводить к обогащению цирконием торфяников, расположенных в областях активно-го вулканизма.

Обобщая эти и другие данные, В.В.Середин приходит к выводу, что циркониеносные угли «формируются в тех регионах, где торфонакопление происходило на фоне развития кислого и щелочного эксплозивного вулканизма... Такие угли широко распространены в угольных бассейнах России, Китая, США, Австралии, Ю. Африки и других регионов. Они часто содержат также высокие концентрации РЗЭ и(или) Nb, что позволяет выделять их в особый тип металлоносных углей с комплексной редкометальной специализацией...» [245, с. 460].

Фации торфонакопления

С помощью полуколичественной модификации локального микроанализа PIXE (протонный зонд), в витринитах из западно-пенсильванского пласта Lower Kittanning были определены средние содержания Zr (г/т) на нескольких площадях, где пласт перекрыт сланцами разной фациальной принадлежности [542, р. 252]:

15–42 (пресноводные) → 14–15 (лагунные) → 4–39 (морские)

Минимальные содержания циркония как будто характерны для лагунных фаций. Относительное накопление циркония на концах фациального профиля, возможно, имеет разную природу: накопление кластогенного циркония в пресноводной, и Zr_{org} – в морских фациях?

Судя по табличным данным, приведенным в работе Т. Хаббарда и др. [561], в разнофациальных зонах на площади распространения карбонового пласта Upper Nanse (ЮВ Кентукки) отмечаются аномалии Zr, превышающие 700 г/т золы. Максимальное содержание (1100 г/т) зафиксировано в центральной зоне слитного пласта – в пропластке-спутнике мощностью 15.2 см с зольностью 4.58 %, но другие аномалии (710–860 г/т) отмечаются в зоне северного расщепления пласта, либо также в тонких прослоях-спутниках (11.3 см, зольность 5.48 %), либо в контактной зоне нижней пачки под мощным глинистым междупластием (уголь с зольностью 7.98 %), а также в северной зоне выклинивания – в дюреновом угле над почвой пласта. Таким образом, фациального контроля в распределении Zr не видно, а главным является, по-видимому, фактор диагенетического приконтактового обогащения.

Возможность эпигенеза

Несмотря на слабую подвижность Zr в гипергенезе все же известны пластовые воды с ощутимыми содержаниями циркония, а значит нельзя исключать и возможность его эпигенетического накопления в углях. Такая возможность подтверждается экспериментами по сорбции Zr на коксовых углях и углистых породах Кузбасса [175].

3.2.9. ПОВЕДЕНИЕ Zr ПРИ СЖИГАНИИ УГЛЕЙ

В отличие от двух других тугоплавких элементов-гидролизатов Sc и Ti, которые иногда фракционируются при промышленном сжигании углей, в отношении циркония мы такими фактами не располагаем.

Термодинамическое моделирование сжигания черемховских углей в режимах с разными значениями коэффициента избытка дутьевого воздуха α (от 0.9 до 1.4), при температурах от 400 до 1500 °C показало, что при всех режимах цирконий должен давать единственную твердую фазу – циркон $ZrSiO_4$ [21].

По имеющимся у нас материалам, содержания циркония в зольных отходах почти не отличаются от исходного содержания в лабораторной золе. Например, согласно сильно усредненным данным М.Я. Шпирта и др. [301, с. 34], для ТЭС России, приведенные концентрации¹⁷ Zr в продуктах сжигания ($T = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, коэффициент шлакоулавливания $K_{\text{ш}} = 0.1$) составляют:

| | |
|-------------------------------|---------|
| Шлак | 0.6–1.2 |
| Уловленный зольный унос | 0.9–1.1 |

Таким образом, цирконий практически не фракционируется при сжигании.

Не показывают фракционирование циркония и зарубежные материалы по углям, сжигаемым на ТЭС Болгарии [792], Турции [382, 586], Испании [636, 714, 791], США [339, 644, 652, 752] и Бразилии [703].

Например, зольный и сернистый суббитуминозный уголь в СВ Испании содержит 46 г/т Zr [636, р. 412]. При сжигании на 1050 МВт ТЭС, Zr следующим образом распределяется в зольных отходах (г/т и % от исходного содержания в угле¹⁸):

211 (золошлак 39 %) \Rightarrow 194 (уносы 61 %).

В пределах погрешностей анализа содержания циркония, по-видимому, не различаются, что говорит об отсутствии фракционирования элемента в продуктах сжигания.

Тем не менее в некоторых случаях небольшое фракционирование циркония все-таки происходит; по аналогии со Sc и Ti, можно допускать, что в таких случаях сказывается присутствие в углях формы $Zr_{\text{орг}}$. Так, если усреднить данные о содержаниях Zr в зольных отходах сжигания карбонового угля пласта Dean, ЮВ Кентукки [644], получим следующую картину, г/т:

714 (зола исходного угля) \Rightarrow 690 (золошлаки) \Rightarrow 674 (экономайзер) \Rightarrow 704 (уносы, уловленные в двухрядной серии из 8 механических сепараторов) \Rightarrow 852 (уносы, уловленные в трехрядной серии из 6 электрофильтров).

Таким образом, Zr несколько накапливается только в самых тонких низкотемпературных уносах ($< 150\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Вместе с тем отмечены странные факты фазового фракционирования циркония в уносах, в которых он ведет себя не как литофильный, а как сидерофильный элемент! Так, из уносов пяти крупных испанских ТЭС были выделены две фракции: а) магнитная, обогащенная магнетитом (28 %) и гематитом (11 %), с выходом 0.7–4.1 % и средней зольностью ($500\text{ }^{\circ}\text{C}$) 98.2 %; б) углистая, обогащенная недожогом, с выходом 1.6–22.8 % и средней зольностью 81.4 % [791, р. 1567, 1574]. Содержания Zr в этих фракциях были пронормированы по содержаниям Zr в исходном уносе (коэффициент в скобках), г/т:

| | |
|-------------------------|-----------|
| Магнитная фракция | 868 (3.1) |
| Углистая фракция | 502 (1.8) |

Относительное накопление циркония в углистой фракции естественно объяснить присутствием здесь формы $Zr_{\text{орг}}$, но удивительно концентрирование циркония в магнитной. Тем не менее эти данные имеют независимое подтверждение. В частности, при фракционировании уносов от сжигания турецких лигнитов месторождения Soma, цирконий до-

¹⁷ Приведенные концентрации – отношения концентрации элемента в продукте сжигания к концентрации в исходной золе угля.

¹⁸ Цифры приблизительные, так как сняты нами с графика [636, р. 412].

вольно заметно накапливается в магнитной фракции [793] (в скобках зольность, %), г/т:

фракция, обогащенная недожогом 60 (35.6) \Rightarrow магнитная фракция 185 (96.1) \Rightarrow грубая немагнитная фракция 154 (91.9) \Rightarrow тонкая немагнитная фракция 139 (89.6).

По данным Р.К. Сотченко и др. (1995 г., цит. по: [29, с. 57]), в золошлаковых отходах на ТЭС России Zr также концентрируется в магнитной фракции. В частности, магнитный концентрат из зол углей Подмосквовного бассейна содержит 400–450 г/т Zr, что при ежегодном производстве золы 1.2 млн т и концентрата – 0.18–0.24 млн т может уже представить промышленный интерес. Из магнитного концентрата путем восстановительной плавки можно получить так называемый «металлопродукт», содержащий более 95 % Fe, и кислоторастворимый шлак. Из последнего, после сернокислотного выщелачивания, можно экстрагировать Zr [29, с. 57].

3.2.10. ВЫВОДЫ

1. Кларк Zr в углях составляет 35–36 г/т угля и 210 г/т золы, а средний зольный КК – около 1.2. Таким образом, Zr – умеренно углефильный элемент, слабо (в среднем на 20 %) обогащающий золу углей по сравнению с осадочными породами.

2. Тем не менее существуют угли и угольные включения, сильно обогащенные цирконием. Это доказывает реальное существование формы $Zr_{орг}$ в углях. Присутствие заметных содержаний Zr в золе растений и факты его накопления в припочвенных пачках угольных пластов позволяют допускать наличие в составе формы $Zr_{орг}$ и виртуальной фракции $Zr_{био}$. Сам факт образования формы $Zr_{орг}$ и соответствующее накопление циркония в углях до некоторой степени парадоксальны, потому что при низком рН гидролиза Zr существование его гуматных (т. е. катионных) комплексов с ОВ трудно себе представить. Очевидно, что органическая геохимия Zr в углях изучена еще совершенно недостаточно.

3. В большинстве углей минеральная фракция $Zr_{мин}$ представлена цирконом, и если при этом зольные КК не превышают 1, то он является терригенным или вулканогенным. Однако, когда золы углей явно обогащены цирконием по сравнению с вмещающими породами, то приходится допускать возможность накопления виртуальной фракции $Zr_{сорб}$ и последующего формирования аутигенного циркона (или других аутигенных минералов-концентраторов циркония?) в углях в результате трансформации $Zr_{орг} \Rightarrow Zr_{мин}$. Можно думать, что в дальнейшем удастся найти признаки, позволяющие отличать аутигенный циркон от терригенного (или вулканогенного). В частности, можно думать, что аутигенный низкотемпературный циркон должен быть весьма беден изоморфными примесями (Th, U, Y и др.).

4. Полученные традиционными косвенными методами (распределение Zr в углях разной зольности, по фракциям разной плотности, между угольными литотипами, путем кислотного выщелачивания и др.) данные о форме $Zr_{орг}$ могут оказаться артефактом вследствие возможной трансформации формы $Zr_{орг}$ в микроминеральную аутигенную фазу $Zr_{мин}$ (циркон), дисперсно распределенную в угольном веществе.

5. Обогащение большинства углей цирконием было сингенетическим и контролировалось палеогеографической обстановкой – переходами угленосных формаций в пестроцветные (бокситоносные) с повышенными со-

держаниями в них элементов-гидролизатов. Поэтому накопление Zr характерно прежде всего для платформенных толщ с бурыми или низкокзрелыми каменными углями. Мечекский феномен в Венгрии является, по-видимому, ярким примером именно такого механизма.

Другим сингенетическим механизмом накопления Zr в углях является занос и выщелачивание в торфяниках кислой пирокластики. С этим можно связывать образование циркониеносных пачек углей вблизи прослоев каолиновых тонштейнов.

Наконец, третьим сингенетичным механизмом мог быть водородный – разгрузка в углеобразующие торфяники углекислых вод, обогащенных цирконием.

6. Экспериментальные данные показывают возможность эпигенетического накопления циркония зрелыми каменными углями путем сорбции его из растворов. Однако надежных геологических подтверждений такого механизма пока нет.

7. При промышленном сжигании углей не происходит заметного фракционирования циркония по различным типам золошлаковых отходов.

3.3. ГАФНИЙ

Присутствие гафния в золах углей было обнаружено Гольдшмидтом в 1930-х гг. [505]. Гафний является аналогом циркония с кларком примерно в 50 раз более низким. Однако простые и комплексные анионы Hf имеют более основные свойства чем у циркония и поэтому могут существовать не гидролизуясь при несколько более высоких значениях pH [192]. Это позволяет предполагать, что Hf мог накапливаться в углях предпочтительнее нежели его геохимический аналог Zr, и что, следовательно, отношение Zr/Hf в углях должно быть пониженным против кларка осадочных пород. К сожалению, регулярным вычислением этого важного индикаторного отношения никто не занимался.

3.3.1. ОСОБЕННОСТИ ГЕОХИМИИ ГАФНИЯ В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА

Гипергенная геохимия гафния почти не изучена. В конденсатах гейзеров Исландии находили до $2 \cdot 10^{-6}$ мг/кг Hf [18].

В дренажной системе около мощной ТЭС Savanna River Project (Южная Каролина, США) в течение года изучалось распределение Hf на пути от золохранилища к соседнему болоту, куда по отводному каналу поступала зольная пульпа. Были получены следующие ряды концентрации Hf, г/т:

вода < 0.01 → *осадок* 2.9 → *водные растения* 0.2 → *беспозвоночные* 0.4 → *рыбы* 0.1.

Таким образом, биота поглощает Hf из воды, но доминирует абиогенная компонента стока [400].

В малозольных ($A^d \sim 3.3$ %) верховых торфах месторождения Чистое (Томская область) по пяти технологическим пробам определено от 0.04 до 0.12 г/т гафния, при этом около 60 % приходится на водорастворимую форму [25]. В межгорном торфянике Филиппи (греческая Македония) содержания Hf составляют 0.2–2.4 г/т золы [584].

В табл. 69 сведены данные о содержаниях Hf в растительности и торфах крупнейшего на планете Большого Васюганского болота. Цифры получе-

Таблица 69

Средние содержания золы (числитель, %) и Hf (знаменатель, г/т) в растениях и торфах Большого Васюганского болота
(составлено по данным В.К. Бернатониса и др., 2002 г. [24, с. 209–212])

| Материал | Тип торфяников | | | Среднее* |
|-------------|----------------|------------|------------|-----------|
| | Верховой | Переходный | Низинный | |
| Деревья | 2.03/0.13 | 2.02/0.12 | 2.51/0.12 | 2.19/0.12 |
| Кустарнички | 2.51/0.20 | 2.15/0.10 | 6.17/0.07 | 3.61/0.12 |
| Травы | 7.40/0.21 | 6.18/0.10 | 12.27/0.08 | 8.62/0.13 |
| Мхи | 3.17/0.21 | 3.45/0.15 | 9.78/0.36 | 5.44/0.24 |
| Торф | 2.95/0.07 | 6.20/0.62 | 8.30/0.91 | 5.82/0.53 |

* Наш расчет.

ны путем нейтронно-активационного анализа 53 проб растений и 306 проб торфов¹⁹.

Как видно, содержания Hf в растительности слабо зависят от ее таксономической принадлежности и обилия минерального питания. Впрочем, его все же считают бриофильным элементом: при богатом питании содержание Hf в мхах достигает 0.36 г/т. Существенно, что содержания Hf только в верховом торфе оказываются ниже исходных содержаний в растениях (вынос). В других видах торфа содержания Hf существенно выше, чем в растительности. Трудно это объяснить иначе, чем добавкой сорбционного гафния – фракции Hf_{сорб}.

3.3.2. ОЦЕНКИ УГОЛЬНЫХ КЛАРКОВ

В 1985 г. мы располагали только единичными определениями Hf в углях, позволившими сделать вывод о том, что зольный КК гафния больше единицы [331, с. 84].

В 2000 г. сибирские геохимики заново оценили кларк Hf, учтя последние данные, полученные методом ИНАА для углей США, Канады, Турции, Швейцарии и Кузбасса. Они получили модальное, медианное и среднее арифметическое содержания Hf соответственно 0.5–1.0, 1.6 и 1.6 г/т угля. Для Кузбасса по выборке 504 проб со средней зольностью 14 % среднее содержание Hf составляет 1.7 г/т при колебаниях по девяти свитам угленосного разреза от 0.4 до 3.5 г/т Hf [6].

Данные о содержаниях гафния в углях разных стран можно найти в работах: Австралии [386, 464, 602, 770], Бельгии [365], Болгарии [457, 610], Бразилии [359], Греции [493], Канады [513, 514, 516, 523, 580, 620, 626], Китая [398, 723, 765], Нигерии [529], США [473, 500, 639, 838], России [6], Таджикистана [193], Турции [348, 589, 716], Чехии [374], Швейцарии [564], ЮАР [532].

Фоновое содержание гафния в углях бывшего СССР В.Р. Клер оценивал цифрой 0.5 (?) г/т (что означает «прогнозируемое содержание» [117, с. 68]). По оценке Д. Свейна, интервал содержаний гафния в углях составляет 0.4–5 г/т Hf, причем цифры для бурых углей тяготеют к ниж-

¹⁹ Средние по торфам рассчитаны нами с исключением цифр по осушенным торфяникам.

ней границе этого интервала [768, р. 120]. Например, по данным для углей восьми штатов Аппалачского бассейна, средние содержания гафния изменяются от 0.66 г/т (Охайо) до 1.8 г/т (Мериленд) [473], а средние содержания гафния в углях США Р. Финкельман оценивает 0.7 г/т [470].

В трех товарных каменных углях Восточного Теннесси, сжигаемых на ТЭС, содержания гафния по 43 пробам составляют в среднем 0.99 г/т (от 0.54 до 1.76) [639]. В шести меловых суббитуминозных углях Нигерии содержится в среднем около 1 г/т гафния (от 0.5 до 1.7) [529]. Среднее геометрическое содержание Hf в 126 китайских углях составляет 2.45 (0.20–17.1) г/т [723]. По данным 369 анализов ближе не охарактеризованных китайских углей фоновые содержания Hf находятся в интервале от 0.1 до 5 г/т, при среднем арифметическом 3 [557, р. 45]. Согласно оценкам В. Боушки и И. Пешека [374], кларк Hf (среднее геометрическое по 987 анализам) для бурых углей мира составляет 0.3 г/т, а для микроновых лигнитов Северо-Богемского бассейна (56 анализов) – 1.1 г/т.

3.3.3. НОВЫЕ ОЦЕНКИ

Новый расчет кларков Hf, выполненный М.П. Кетрис в 2005 г., показал, что подключение к оценке большого количества новых анализов по ранее слабо изученным (или вовсе не изученным) углям привело к следующим результатам (рис. 29):

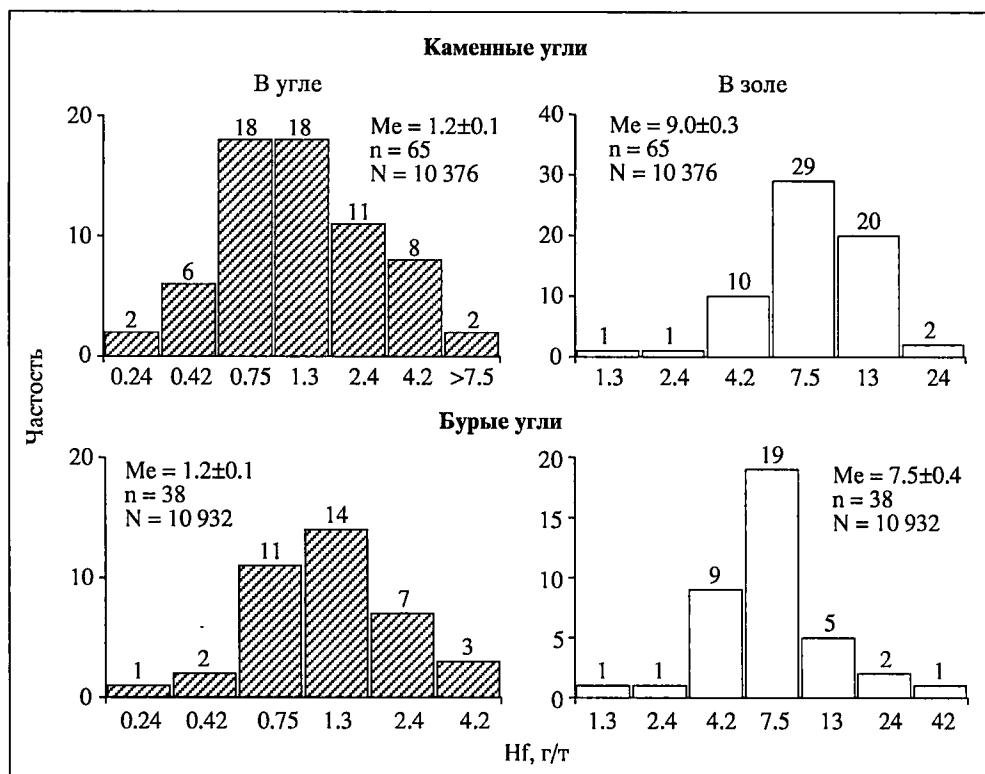


Рис. 29. Частотное распределение Hf в углях мира.
N – число анализов, n – число выборок, Me – медианное содержание

бурые угли (38 выборок, около 10.9 тыс. анализов): 1.2 ± 0.1 г/т (уголь) и 7.5 ± 0.4 г/т (зола);

каменные угли (65 выборок, около 10.4 тыс. анализов): 1.2 ± 0.1 г/т (уголь) и 9.0 ± 0.3 г/т (зола).

Таким образом, по содержанию Hf каменные и бурые угли не различаются.

Коэффициент углефилльности

Принимая кларк Hf в осадочных породах 3.9 г/т [68] и общий зольный кларк Hf 8.3, получим значение зольного КК Hf (коэффициента углефилльности), равное $8.3/3.9 = 2.1$.

Для углей Средней Сибири есть оценки региональной углефилльности гафния. При средних содержаниях в золе кузнецких углей 12.1 г/т и в угле-вмещающих породах 5.2, зольный КК Hf (коэффициент углефилльности) равен 2.3 [6]. Среднее содержание Hf в карбоновых и пермских углях Минусинского бассейна (333 анализа) составляет 2.7 г/т, а во вмещающих породах (110 анализов) – 4.6 [9]. Расчет коэффициента углефилльности дает значение 3.3. Таким образом, Hf для минусинских углей – углефилльный элемент.

Если следовать этим данным, придется признать, что гафний более углефилльный элемент, нежели цирконий. Однако такое заключение должно быть проверено путем вычисления цирконий-гафниевого отношения на достаточно большой выборке. Хотя с появлением ИНАА в литературе появилось несколько сотен данных о содержаниях Hf в углях, о величине отношения Zr/Hf нам все еще известно довольно мало. Дело в том, что в широко применяемой модификации ИНАА цифры по цирконию часто недостаточно надежны, что, по-видимому, ведет к систематическому занижению отношения Zr/Hf, и как следствие – к заключению о более высокой углефилльности гафния, нежели циркония.

3.3.4. НЕКОТОРЫЕ ГАФНИЕНОСНЫЕ УГЛИ

Это те же самые угли, которые содержат аномальные содержания Zr, хотя, к сожалению, далеко не для всех циркониеносных углей известны содержания гафния.

Россия: разные угли

Восточный Донбасс: карбоновые каменные угли. Основываясь на составленной им карте в изолиниях, Ф.Ф. Таранушич утверждает, что среди каменных углей и антрацитов выделяются по среднему содержанию Hf угли Изваринской антиклинали на севере территории. Здесь Ф.Ф.Таранушич выделяет «редкометалльный блок», в котором выше-фонное накопление ряда элементов-примесей (в том числе Hf) связано с наложенными гидротермальными процессами, причем «*обнаруживает отчетливую связь с надвигом, ограничивающим этот блок с севера*» [265]. Заметим, что в отношении Hf такая трактовка кажется нам сомнительной.

Кузбасс: пермские каменные угли. При фоновом содержании Hf на уровне мирового кларка (1.7 г/т) обнаружены аномальные концентрации Hf на Ольжерасском месторождении, в пласте XI усятской свиты P₁, мощностью 1.9–2.5 м [6, 251]. Здесь гафниеносным является прослой углистых песчаников и алевролитов мощностью 0.10–0.13 м, расположенный в 0.3–0.5 м от кровли пласта и прослеженный по простирацию бо-

лее чем на 5 км. Среднее содержание Hf в этом прослое составляет 43.5 г/т при максимальном 77 (в расчете на весь пласт среднее содержание Hf также повышено и составляет 3.4 г/т угля и 20.7 г/т золы). Характерно, что содержания Hf в данном прослое почти на порядок выше, чем в углевмещающих породах (5.2 г/т). Аномалии Hf сочетаются с мощными накоплениями Nb, Ta, Be, Sn, Zr, U, Th, Hg, TR. Кроме того, Hf заметно накапливается и в пачке угля мощностью 0.2–3 м непосредственно над рудоносным прослоем, где содержания его составляют 5.7–8.6 г/т угля и 25–49 г/т золы [6, с. 86]. Это ясно указывает на трансформацию формы нахождения $Hf_{\text{мин}}$ (прослой) $\Rightarrow Hf_{\text{орг}}$ (уголь).

Минусинский бассейн: карбоновые и пермские каменные угли. По данным 333 анализов, средние содержания Hf в трех месторождениях явно повышены и составляют, г/т: 2.0 (Бейское месторождение, $n = 57$), 2.8 (Изыхское, $n = 103$) и 3.3 (Черногорское, $n = 173$). Наибольшая аномалия Hf составляет 138 г/т или 513 г/т в пересчете на золу; она зафиксирована в прикровлевой секции пласта Мощный на Черногорском месторождении, где известны многочисленные прослой тонштейнов [9].

Греция: неогеновые лигниты

Верхнемиоценовые лигниты месторождения Domeniko, бассейн Ellassona в центральной Греции, в среднем по 38 образцам из двух скважин содержат в 850 °C золе 3.5 г/т Hf. Максимальное содержание (6.1 г/т) найдено в образце с зольностью 15.7 % [699, р. 264–266] при средней зольности (наша оценка) 18.5 %²⁰.

Китай: верхнепермские каменные угли

На западе провинции Гуйчжоу содержания гафния достигают 55 г/т. Такое содержание установлено в пласте № 29 на месторождении Zhijin, в угле с $A^d = 38.06$ % и $S_{\text{tot}} = 1.35$ % [417]. В сернистых углях автономного региона Guangxi в южном Китае по четырем пластам (4 пластовых и 11 секционных проб) из четырех действующих шахт среднее содержание Hf составляет 8 г/т. Максимальное – 14 г/т и 77 г/т в пересчете на золу²¹ – отмечено в шахте Lilihuangling, в пласте № 4-нижнем мощностью 2.0 м, в его верхней секции длиной 1.1 м с зольностью 18.3 % и $S_{\text{общ}} = 7.4$ % [832].

3.3.5. УГОЛЬНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ

Как и для циркония, повышенные содержания гафния отмечались в угольных включениях. Например, в золе углефицированного ствола, сложенного витреном ($A^d = 6$ %) и захороненного в нижнемеловых дельтовых песках на р. Чаакыйя (Прикутский район Ленского угленосного бассейна), содержится до 300 г/т Hf^{22} [310].

Если по данным, приведенным Гр. Ескенази [456], сравнить сопоставимые по зольности включения в олигоценовых породах болгарского месторождения Волче Поле и в витрене из буроугольных пластов, то окажется, что в золе включений гафния вдвое больше, чем в золе витрена: 16–27 г/т против 12. Таким образом, гафний, как и цирконий, по-видимому, можно считать характерным элементом угольных включений.

²⁰ Впрочем, сами авторы этих аномалий не отмечают и не интерпретируют.

²¹ Наш пересчет.

²² Это данные полуколичественного спектрального анализа.

В золе лигнитизированной древесины, захороненной в плиоценовых галечниках вскрыши Павловского буроугольного месторождения в Приморье, в среднем по анализам 12 образцов определено 9.6 г/т Hf, максимальное содержание составляет только 14 [254].

Таким образом, в отличие от циркония, дающего мощные накопления, гафний здесь если и концентрируется, то гораздо слабее.

3.3.6. ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ

Не вызывает сомнения, что по крайней мере в обогащенных гафнием углях он присутствует в составе циркона и отчасти, по-видимому, в форме $\text{Hf}_{\text{орг}}$.

Соотношение виртуальных фракций или модальных форм

Имеющиеся данные показывают, что соотношение виртуальных (генетических) фракций гафния – кластогенной ($\text{Hf}_{\text{класт}}$) и сорбционной ($\text{Hf}_{\text{сорб}}$), или модальных форм нахождения – минеральной ($\text{Hf}_{\text{мин}}$) и органической ($\text{Hf}_{\text{орг}}$) весьма изменчиво для разных углей. Об этих соотношениях можно косвенно судить по характеру связей гафния с зольностью, по распределению Hf в плотностных фракциях и по данным селективного выщелачивания. Микронзондовые анализы угольных мацералов или минералов дают прямую информацию о форме нахождения гафния.

Например, две первые фракции ($1.2\text{--}1.4 \text{ г/см}^3$) с выходом около 66 % в углях пласта Двухаршинный на Черногорском месторождении Минусинского бассейна концентрируют в себе более 52 % всего гафния, причем в золе самой легкой фракции $1.2\text{--}1.3 \text{ г/см}^3$ содержится 27.3 г/т гафния. На две последних высокзолных фракции ($1.8\text{--}> 2.0 \text{ г/см}^3$) с выходом около 13 % приходится около 24 % всего гафния, причем содержание не превышает 9.1 г/т. *«Такой характер распределения подчеркивает двойственную природу гафния в углях, более сорбционную, чем кластогенную»* [9, с. 121]. Эти данные позволяют оценить вклады виртуальных фракций гафния: $\text{Hf}_{\text{сорб}} : \text{Hf}_{\text{класт}} \sim 2.5:1$.

В золах малозольных углей Кузбасса ($A^d = 5\text{--}10 \%$) содержания Hf достигают 25 г/т (в единичных случаях до 50), а в золах многозольных – снижаются до кларкового фона вмещающих пород (5–6). Изучение фракций разной плотности показало, что в одних углях содержание Hf в золе плавно убывает с ростом зольности фракций или почти не меняется, а в других проходит через максимум в среднезольной фракции с плотностью $1.5\text{--}1.6 \text{ г/см}^3$ [6, с. 90–91], т. е. дает «сорбционный оптимум» [309]. Эти данные позволили оценить вклад виртуальных фракций $\text{Hf}_{\text{класт}}$ и $\text{Hf}_{\text{сорб}}$ как $\sim 0.4:0.6$.

В товарных каменных углях и антрацитах Бельгии, сгруппированных нами по их назначению в ряд нарастающей зольности, содержание Hf (г/т) в угле нарастает ($0.3\text{--}0.45\text{--}0.3\text{--}1.8$), а в золе убывает ($8.1\text{--}8.3\text{--}5.0\text{--}5.5$)²³ [365, р. 148]. Это может означать, что при доминировании фракции $\text{Hf}_{\text{класт}}$ некоторая часть гафния присутствует в форме $\text{Hf}_{\text{сорб}}$ при соотношении их примерно 8:1.

В юрских суббитуминозных углях месторождения Division Mountain (Юкон, Канада), в ряду нарастания средней зольности (A^d , %) «уголь (19.1) \Rightarrow углистые породы (46.4) \Rightarrow партинги (84.8)», содержания Hf (г/т) также нарастают: $1 (0.6\text{--}3) \rightarrow 5 (3\text{--}7) \rightarrow 6 (3\text{--}9)$ [356, р. 30]. При этом разница в содержаниях Hf между углистыми сланцами и партинга-

²³ Наш пересчет с угля на золу.

ми намного меньше разницы в их зольности. Это указывает на вероятный вклад фракции $\text{Hf}_{\text{сorb}}$ в углистых породах. Вполне возможно, что эта фракция представлена не только (и не столько?) формой $\text{Hf}_{\text{орг}}$, сколько формой $\text{Hf}_{\text{мин}}$ (в каолините?)

Оценки величины «organic affinity» Hf для каменных углей из четырех угольных пластов США, полученные с помощью кривой обогащенности²⁴, составляют 39–48 % [466] с максимумом в наиболее зольном угле, что вполне согласуется с представлением о сорбционном оптимуме, связанном с подщелачиванием среды торфонакопления вследствие растворения в торфяных водах кластогенной взвеси [309].

В трех образцах энергетических углей Австралии и США было по-луколичественно оценено фазовое распределение гафния между ОВ и МВ, а также по минералам МВ²⁵. Оказалось, что в одном австралийском угле доминирует $\text{Hf}_{\text{мин}}$ (81 %), в другом содержания $\text{Hf}_{\text{мин}}$ и $\text{Hf}_{\text{орг}}$ соизмеримы (32:68), а в иллинойском угле доминирует $\text{Hf}_{\text{орг}}$ (19:81) [715].

В семи профилях по пласту № 2 южно-африканского месторождения Witbank среднее содержание Hf составило 1.1–3.0 г/т. Тесная корреляция Hf с зольностью и относительное накопление его в сланцевом партинге рассматривается как свидетельство доминирования формы $\text{Hf}_{\text{мин}}$ (терригенное глинистое вещество) [533, р. 292].

Для неогеновых сернистых лигнитов Центральной Анатолии (Турция, р-н Бейпазари), в минеральной части которых доминируют цеолиты и пирит, установлена корреляция Hf –ОВ, что, вероятно, указывает на преобладание формы $\text{Hf}_{\text{орг}}$ [716].

Присутствие Hf в составе циркона доказывается микрозондовыми анализами цирконов в углях [471]. Такой гафний не должен выщелачиваться плавиковой кислотой, почти не разлагающей терригенный (или вулканогенный) циркон.

Как ни странно, но подобно цирконию гафний был обнаружен и в пиритах из китайских углей в концентрации 0.3–0.6 г/т [634, р. 305–306].

Микроминеральная форма

В 12 витринитовых концентратах из каменных углей Востока США (9), Южного Йоркшира (2) и Сиднейского бассейна Австралии (1) содержание Hf изменяется в диапазоне от 0.05 г/т (пласт Cobb, Алабама) до 1.35 (пласт Liddell, Австралия). Последнее значение в пересчете на золу ($A^d = 1.3$ %) составит 140 г/т. Вычисление отношения содержаний « Hf в концентрате/ Hf в угле» показывает, что в витринитах из углей США преобладает форма $\text{Hf}_{\text{мин}}$, а из углей Англии и Австралии – $\text{Hf}_{\text{орг}}$ (?!). В рядовых углях гафний обычно позитивно коррелируется с каолинитом, а в концентратах – с Cs, Ta, Th, т. е. преимущественно с неуглефильными элементами – явными компонентами терригенной золы. Это вынуждает допускать, что форма $\text{Hf}_{\text{орг}}$ является артефактом, порожденным присутствием Hf в микроминеральной форме [640]. И действительно, как показали С. Палмер и Р. Филби, изучавшие каменный уголь штата Охайо (Powhatan), хотя содержания Hf в углях позитивно коррелируются с количеством глинистого вещества, на самом деле он содержится в микроминеральной фазе пелитовой размерности – цирконе [690].

В экспериментах по последовательному выщелачиванию 10 стандартных образцов углей Аргоннской национальной лаборатории до 65 % Hf пе-

²⁴ Подробнее об этих углях см. разд. 2.10. «Галлий», с. 233.

²⁵ Подробнее об этих углях см. разд. 1.1. «Литий», с. 17–18.

реходило в HF-вытяжку, хотя теоретически циркон (признанный носитель гафния) в HF растворяться не должен. Пытаясь объяснить этот результат, исследователи допускают разные возможности (например присутствие нецирконовых силикатов – носителей гафния), но нам представляется наиболее правдоподобным предположение о том, что гафний присутствует в очень мелких цирконах, не вскрытых при стандартном дроблении угля [479]. Такой (микроминеральный) циркон должен быть аутигенным и поэтому легче растворяется.

Изменение форм нахождения

Как и у циркония, форма нахождения гафния теоретически могла бы измениться в термальном эпигенезе или в гипергенезе.

Катагенез (угольный метаморфизм)

В метаморфическом ряду углей Кузбасса отмечено хаотическое колебание содержаний Hf (г/т) с минимумами в углях марок Д, ГЖ, К, СС и А (1.3–2.0) и максимумами в углях Ж (2.8) и ОС (3.0). Очевидно, что это не имеет связи с метаморфизмом и объясняется другими причинами, в частности, разницей содержания Hf по свитам и районам [6], в свою очередь, обусловленной разницей зольности и состава золы углей.

Контактный метаморфизм

На контакте пласта мелового каменного угля с дайкой щелочного базальта (месторождение Телква в Британской Колумбии, Канада)²⁶, гафний, по-видимому, выносится: содержание его в коксе (0.1 г/т) на порядок меньше, чем в неизмененном угле в интервале 65–210 см от контакта (1 г/т) [519].

Гипергенез

На Бейском месторождении Минусинского бассейна по мере окисления угля пласта 19а, содержания гафния сначала несколько снижаются от ~ 1 до < 1 г/т в слабо окисленных углях, а затем резко возрастают до 2 г/т в сильно выветрелом зольном угле [9].

По крайней мере в двух из изученных четырех пластов Британской Колумбии (Канада), по мере окисления углей отмечено двукратное увеличение содержания в них гафния, г/т: $0.4 \Rightarrow 0.8$ (пласт 47) и $1.1 \Rightarrow 2.2$ (пласт 10) [513, р. 23, 25].

3.3.7. ФАКТОРЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Доминирование минеральной формы гафния должно обуславливать зависимость его концентрации от содержания кластогенной золы (терригенной или вулканогенной), следовательно и позитивную корреляцию с общей зольностью углей, но присутствие формы $Hf_{орг}$ должно осложнять линейный ее характер. Возможное влияние других факторов (петрографического состава углей и положения угля в колонке пласта) обычно маскируется подавляющим влиянием зольности.

Зольность

Для углей Кузбасса [6, с. 90–91] это влияние описывается линейным уравнением: $Hf \text{ (г/т)} = 0.9654 + 0.0852 A^d$, при значимом коэффициенте кор-

²⁶ Подробнее об этом контакте см. разд. 1.5. «Стронций», с. 52.

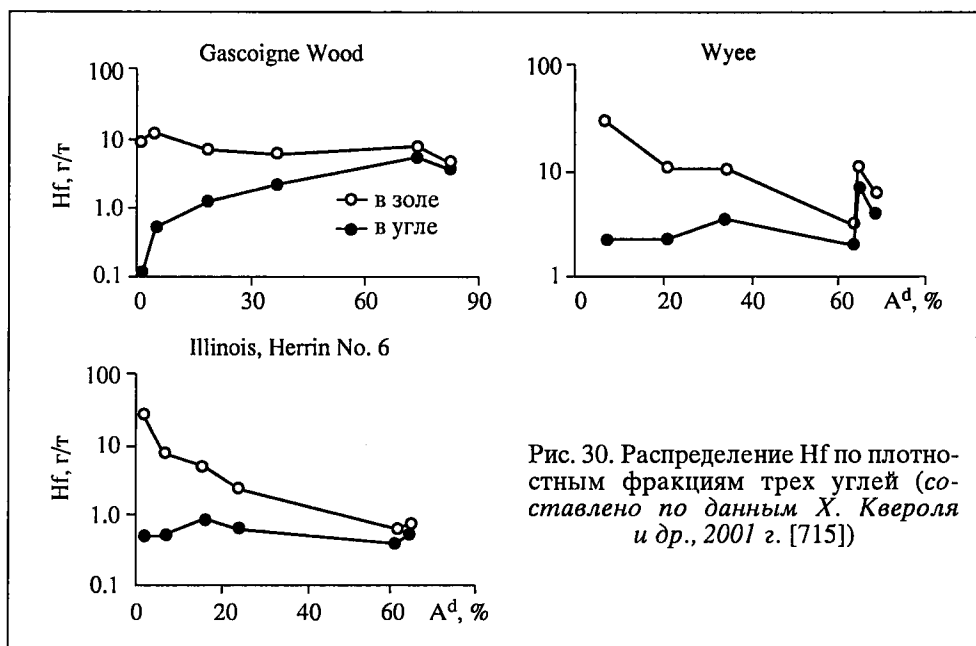


Рис. 30. Распределение Hf по плотностным фракциям трех углей (составлено по данным Х. Квероля и др., 2001 г. [715])

реляции +0.52. В то же время содержания Hf в золе углей слабо зависят от зольности (r_{Hf-A} всего 0.15), но в общем по мере роста зольности снижаются и описываются линейным уравнением с очень малым угловым коэффициентом: $Hf \text{ (г/т)} = 13.637 - 0.0673 A^d$.

Для шести образцов ближе не охарактеризованных американских лигнитов (вероятно техасских) в одной из работ Р. Финкельмана приведен график в координатах « A^d , % – Hf, г/т», где видна линейная позитивная корреляция этих величин. Судя по графику содержание Hf изменяется в интервале от ~ 0.5 до ~ 5 г/т, максимальное отвечает углистой породе с $A^d \sim 75\%$ [469, p. 86].

По имеющимся данным для других углей, содержание в них Hf также позитивно коррелируется с зольностью.

Так, при среднем содержании Hf в турецких нижнеэоценовых углях бассейна Соргун 1.5 г/т ($A^d \sim 18\%$), содержания отчетливо нарастают по мере роста зольности (г/т): 0.4 ($A^d = 5.2\%$) \Rightarrow 1.4 ($A^d \sim 10.5\%$) \Rightarrow 2.2 ($A^d \sim 30\%$) [589], что в данном случае связано с доминированием формы $Hf_{мин}$. Для обогащенных гафнием юрских углей Шубаркольского месторождения Казахстана, содержащих в среднем по трем угольным горизонтам 11–18 г/т Hf, установлена значимая позитивная корреляция в координатах «Hf в угле – зольность» [22].

В трех образцах энергетических углей Австралии и США было изучено распределение Hf по шести плотностным фракциям²⁷ (рис. 30). Как видно, в двух пластах по мере роста зольности фракций наблюдается картина, типовая для углефилльных элементов: рост содержаний Hf в угле (с прохождением через максимум в средних фракциях) и убывание

²⁷ Подробнее об этих фракциях см. разд. 1.1. «Литий», с. 17–18.

– в золе. В пласте Gascoigne Wood этого максимума не видно. Осложнение монотонных зависимостей в тяжелых фракциях может объясняться концентрацией в них акцессорного циркона – носителя гафния.

Положение угля в колонке пласта

Вследствие сильной связи содержания Hf с зольностью в углях Кузбасса не удалось выявить специфического распределения Hf по вертикальному профилю угольных пластов – если здесь и есть какие-то всплески в приконтактовых зонах, прилегающих к почве, кровле или внутрипластовым прослоям, то они затупешены вариациями, обусловленными только колебаниями величины зольности [6]. В этом смысле можно говорить о том, что вертикальный профиль содержания Hf здесь *неспецифичен* [309, 311].

Однако есть и другие профили, позволяющие допускать специфическое контактовое обогащение. Так, в карбонном угле пласта Dean, ЮВ Кентукки, опробованном на мощность 112.5 см шестью секциями (отвечающими петрографическим пачкам) содержится в среднем 15 г/т золы Hf. Наибольшее содержание отмечено в припочвенной пачке с относительно повышенной зольностью (11.48 %), несущей 50 г/т золы Hf [644]. Поскольку такое накопление явно непропорционально зольности или сернистости, можно думать, что здесь проявился «контактный» постседиментационный эффект. Кроме того, как и для большинства припочвенных угольных пачек, нельзя исключить вклад и первичной биогенной фракции Hf_{био}, за счет накопления Hf растениями-торфообразователями.

В трех прикровлевых секциях пласта верхнемеловых суббитуминозных углей общей мощностью 1.6 м (разрез Vesta Mine на месторождении Buttle River, в центральной Альберте, Канада), содержание Hf отчетливо повышено и составляет 3.1–4.4 г/т. В нижележащих 13 секциях по малозольным углям средней части пласта содержится только 0.17–0.64 г/т Hf, а в трех-четырех припочвенных секциях – 2.0–2.1. С учетом зольности этих трех частей пласта (соответственно 19.5–36.2, 4.5–6.0 и 13–15 %) [489, р. 498] можно заключить, что прикровлевое обогащение непропорционально зольности, и, следовательно, имеет специфическую «контактовую» природу.

3.3.8. ВОПРОСЫ ГЕНЕЗИСА

Поскольку гафний является геохимическим аналогом циркония, то все сказанное в отношении генезиса повышенных содержаний циркония в углях в полной мере применимо и к гафнию. Как и для циркония, фактором накопления Hf в углях может быть специфика петрофонда (в частности, размыв щелочных пород в источниках сноса), в особенности, если в углеобразующие торфяники попадали продукты кор выветривания по такому субстрату. Важным фактором накопления Hf в углях могла быть и пирокластика, и разгрузка в торфяник (или в буроугольные пласты) углекислых термальных вод с повышенным содержанием циркония и гафния.

Отношение Zr/Hf как палеофациальный индикатор

Как нами отмечалось в 1985 г., было бы весьма важным накопить надежные данные о величине отношения Zr/Hf в углях, которое могло бы сыграть роль чувствительного индикатора среды угленакопления. Первые оценки показывали, что оно колеблется в широких пределах, но в среднем тяготеет

к пониженному против кларкового значению (для осадочных пород), указывая на несколько большую углефилльность гафния. Нам представлялось, что особенно интересным было бы исследовать в этом отношении угли с экстремальными содержаниями Zr, такие, как мечекские [331, с. 84].

Единственная работа, специально посвященная геохимии гафния в углях, принадлежит профессору Софийского университета Грете Ескенази [457]. Она пришла к выводу, что в углях средней и высокой зольности доминирует форма $\text{Hf}_{\text{мин}}$, но в малозольных углях присутствует и форма $\text{Hf}_{\text{орг}}$. В частности, ею было обнаружено пониженное отношение Zr/Hf в образцах ксиленов и витренов – в сравнении с таковым для рядовых углей. По мнению Гр. Ескенази, это указывает на большую органофилльность гафния в сравнении с цирконием [78, с. 204²⁸; 457].

Однако новые данные, полученные в последние годы, заставляют пересмотреть этот вывод; он правилен, но представляет собой лишь частный случай – не обязательный для всех углей. В пермских углях Южной Африки отношение Zr/Hf отличается большим постоянством и в среднем составляет 34 ± 5 , что близко к среднему отношению для цирконов (~ 40). Примечательным исключением являются угли месторождения Фирфонтейн, содержащие 350 г/т Zr и дающие аномально высокое отношение Zr/Hf = 70. Поскольку в легкой фракции углей (< 1.35 г/см³) оно еще выше (110), то это ясно указывает на доминирование в этих углях формы $\text{Zr}_{\text{орг}}$ [817].

В кузнецких нижнепермских углях, обогащенных цирконием и гафнием (Ольжерасское месторождение) доминирующей формой Hf является циркон. При среднем содержании Zr в рудоносном прослое углистых песчаников и алевролитов, равном 1600 г/т, отношение Zr/Hf = 36, что в общем отвечает кларковому для земной коры [6]. Однако в углях месторождения отношение Zr/Hf отчетливо сдвинуто в пользу Zr (в среднем 81, изменяясь от 44 до 430!). Это позволило томским геохимикам заключить, что Zr – более углефилльный элемент, нежели Hf.

Данные по угольным включениям как будто подтверждают такой вывод. Так, в золе витреновой линзы из палеогеновых конгломератов на Волчепольском угольном месторождении в Болгарии обнаружено 39 г/т гафния [786], что также дает повышенное отношение Zr/Hf ~ 60. Возможно, что это особенность именно угольных включений, отличающая их (среди прочего) от угольных пластов [309]. Действительно, в плиоценовой древесине из вскрыши Павловского буроугольного месторождения (российский Дальний Восток) при средних содержаниях Zr и Hf 24.4 и 0.4 г/т [254, с. 162], отношение Zr/Hf получается очень высоким – 61.

В высокозольных карбоновых антрацитах Свогенского бассейна в Болгарии средние содержания Hf в трех пластах и угольном прослое над пластом III составляют 7.2, 7.5, 1.9 и 11.1 г/т золы, а в углистых аргиллитах – 5.1, 12.7, 4.8 и 4.6 г/т. Соответствующие цифры для циркония: 49.2, 40.0, 60.0, 69.0 г/т золы и 32.5, 32.2, 52.6, 67.3 г/т. В сравнении с кларками глинистых пород (4.1 для Hf и 150 для Zr) гафний оказывается здесь углефилльным, а цирконий – нет (хотя болгарские авторы трактуют эти цифры прямо противоположным образом [610]). Расчет отношения Zr/Hf для углей дает в

²⁸ Это «...показва, че хафният се акумулира в тях [т. е. в ксиленах и витренах – Авт.] в по-голямо степен, отколкото циркония» [78, с. 204].

трех случаях 5.2–6.8 и в одном – около 32; налицо сильное накопление Hf по сравнению с Zr. В миоценовых и плиоценовых бурых углях ЮЗ Греции отношение Zr/Hf, судя по приведенным аналитическим данным [493], составляет 25–17 (месторождение Лава) и 25–20 (месторождение Птолемаис), тогда как соответствующие цифры для мергельных междупластий составляют 25 и 7. Получается, что для *миоценовых* углей гафний несколько более углефилен, чем цирконий, тогда как для *плиоценовых* картина совершенно противоположная.

При этом можно исходить из определенной аналогии между поведением в гипергенезе с одной стороны Zr и Hf, а с другой – легких и тяжелых лантаноидов, например, La и Yb [249]. *Поэтому представляется перспективным методическим приемом построение графиков в координатах Zr/Hf–La/Yb, на которых теоретически следует ожидать проявления позитивной корреляции.* Отклонения от такой корреляции могли бы указывать на некую специфику геохимических условий углеобразования (или на ошибки анализа!).

Обобщая приведенные выше пока еще немногочисленные данные, можно выяснить три типа углей с различным отношением Zr/Hf.

1) Малозольные угли, формировавшиеся в очень кислых торфяниках (либо низинных топяных, либо верховых). Здесь следует ожидать *повышенного* отношения Zr/Hf, т. е. большей углефилльности циркония, нежели гафния.

2) Зольные угли, формировавшиеся либо в подщелоченных проточных торфяниках, либо в торфяниках, куда периодически поступала обильная кислая пирокластика. Здесь, вследствие более раннего гидролиза выщелоченного из кластогенной золы Zr, отношение Zr/Hf в торфяных водах должно быть сдвинуто в пользу гафния, что позволяет ожидать *пониженного* отношения Zr/Hf в углях.

3) Аномально богатые цирконием угли разной зольности, сформировавшиеся вследствие разгрузки в углеобразующие торфяники углекислых вод с повышенным содержанием Zr. В таких углях следует ожидать *повышенного* отношения Zr/Hf, т. е. цирконий для них должен быть более углефилен, нежели гафний.

3.3.9. ПОВЕДЕНИЕ Hf ПРИ СЖИГАНИИ УГЛЕЙ

Как и его геохимический аналог цирконий, гафний, судя по имеющимся данным, не дифференцируется в зольных отходах сжигания углей на ТЭС. Не представляет опасности и существующая (небольшая) твердофазная атмосферная эмиссия гафния.

3.3.10. ВЫВОДЫ

1. Кларк Hf в углях составляет 1.2 г/т угля и 7–9 г/т золы, а средний зольный КК – около 2. Таким образом, Hf – углефильный элемент, примерно вдвое обогащающий золу углей по сравнению с осадочными породами, причем *в среднем* более углефильный, нежели цирконий. Кроме того, существуют угли и угольные включения, сильно обогащенные гафнием. Это доказывает реальное существование формы $Hf_{орг}$ в углях.

2. В большинстве углей минеральная фракция $Hf_{мин}$ представлена цирконом.

3. Как и в отношении циркония, полученные традиционными косвенными методами результаты могут оказаться артефактами вследствие возможной трансформации формы $Hf_{орг}$ в микроминеральную аутигенную фазу $Hf_{мин}$ (циркон), дисперсно распределенную в угольном веществе.

4. Обогащение большинства углей гафнием подчинялось тем же закономерностям, которые выявлены для его геохимического аналога циркония. В частности, оно также было сингенетическим и контролировалось составом терригенного петрофонда и примесями кислой пирокластики. Как и для циркония, еще одним механизмом обогащения углей гафнием мог быть водородный – разгрузка в углеобразующие торфяники углекислых вод, обогащенных гафнием.

5. Важную геохимическую информацию могло бы дать систематическое изучение индикаторного отношения Hf/Zr в углях. Необходимо накопление достоверных данных о величине этого отношения.

6. При промышленном сжигании углей не происходит заметного фракционирования гафния по различным типам золошлаковых отходов.

3.4. ТОРИЙ

Трудно судить о том, когда был впервые зафиксирован торий в углях, может быть в работе украинских геологов 1929 г. [38]. Наиболее современный очерк геохимии Th в углях опубликован в монографии [328, с. 82] и в отдельной брошюре [316]. Ниже приведены основные выводы.

1. Кларки тория в бурых и каменных углях составляют 3.3 ± 0.2 и 3.2 ± 0.1 г/т, а в их золах 19 ± 1 и 23 ± 1 г/т соответственно. Зольный кларк концентрации тория (коэффициент углефилльности) равен 2.7, т. е. Th является углефильным элементом.

2. Оценка зольного КК, довольно сильные концентрации Th в угольных включениях (где отсутствует терригенная зола), явное доминирование гуматных форм тория в торфах и некоторых бурых углях, факты концентрации в легких фракциях каменных углей, а также особенности связей содержаний его с зольностью заставляют признать, что Th способен накапливаться в углях путем сорбции с образованием аутигенных форм. Таким образом, вопреки устоявшемуся мнению о весьма слабой подвижности Th в гипергенезе, во многих углях присутствует виртуальная фракция $Th_{сорб}$.

3. Наличие виртуальной фракции $Th_{сорб}$ требует присутствия в угле формы $Th_{орг}$, которая теперь уже достаточно надежно устанавливается экспериментально. Однако в ряде каменных углей высоких марок микроминеральный торий, содержащийся в монаците, ксенотиме и цирконе, способен нацело обеспечить весь валовый торий в угле. Это означает, что хотя бы часть микроминерального Th является аутигенной. Таким образом, по аналогии с другими элементами-гидролизатами можно предполагать трансформацию $Th_{орг} \Rightarrow Th_{мин}$, происходящую либо в процессе угольного метаморфизма (катагенеза), либо еще раньше (в диагенезе?).

4. Существует по меньшей мере два генотипа вышекларковых концентраций тория в углях. Во-первых, накоплений Th можно ожидать в тех же углях, которые обогащены элементами-гидролизатами Zr, Hf, REE, т. е. в

платформенных угленосных толщах, парагенетически связанных с корами выветривания. Во-вторых, имеются угли, где кластогенная зола частично или даже полностью представлена кислой пирокластикой: таковы угольные пласты с частыми прослоями тонштейнов и метатонштейнов. Такие угли также оказываются ториеносными

5. Обогащение энергетических углей по золе должно быть достаточно эффективным средством снижения содержания в них «минерального» тория, но может оказаться малополезным при доминировании органической и микроминеральной (фосфатной) форм.

6. Тем не менее торий в углях не представляет серьезной экологической угрозы. Хотя твердофазная эмиссия тория с зольным уносом существует, следует реально оценивать ее экологические последствия для конкретных схем сжигания углей. Применение современных способов сжигания вместо пылеугольного (циклонные топки с кипящим слоем), резко уменьшающих массу уносов и соответственно повышающих вывод тория в шлак, а также современные приемы золоулавливания (все виды фильтров) и очистки дымовых газов (в первую очередь – обессеривание с помощью известковых влажных скрубберов) должны довести твердофазную эмиссию тория до полностью безопасного уровня.

Некоторые новые данные

За период подготовки и публикации материалов [328, с. 82; 316], нам стали доступны некоторые данные о содержании Th: в уран-угольных месторождениях Средней Азии [245], в различных угольных месторождениях Болгарии [86, 444]; в верхнемиоценовых лигнитах Греции [699, р. 264–266]; в зоне окисления меловых углей Монголии [679]; в углях Китая [557, р. 45; 834, р. 55–56], а также о поведении тория при сжигании на ТЭС углей Бразилии [703, р. 5]. Например, по данным, сведенным В.В. Серединым, мощные аномалии Th зафиксированы на среднеазиатских инфильтрационных уран-угольных месторождениях: Кольджатском до 300 г/т, и Нижне-Илийском – до 500 г/т [245, с. 483].

3.5. ОЛОВО

Первые указания о присутствии в углях Sn появились в 1933 г.²⁹: по анализам четырех образцов углей Силезии, Вестфалии и Ньюкастла содержание Sn в углях достигало 400 г/т. В том же году опубликовали анализы золы еще 11 углей, из которых в одном содержание Sn составило 593 г/т, что на два порядка выше кларка олова в глинах [510]. В 1938 г. появились анализы трех бурых углей бассейна Виктория в Австралии [748].

Важным событием следует считать русскую работу 1944 г. по углям Кузбасса [32]. Полуколичественные оценки для 10 проб, аномальных по Sn, показали до 0.03 % Sn в золе, при вариациях зольности от 4.2 до 22.7 %. Повышенные содержания выдерживались по простиранию пласта, подсеченного в нескольких шахтах. Отметив, что все оловоносные угли обнаружены в области Салаирского кряжа, С.А. Боровик и В.М. Ратынский заключили, что присутствие в углях Sn может рассматриваться как поисковый признак на руды Sn.

²⁹ А не в 1938 г., как полагает Д. Свейн, ссылаясь на австралийскую работу [748].

3.5.1. ОСОБЕННОСТИ ГЕОХИМИИ ОЛОВА В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА

Олово обладает двойственной – лито- и халькофильной природой. В гипергенезе преобладающей формой олова должна быть слаборастворимая гидроокись $\text{Sn}(\text{OH})_4$, поэтому Sn относят к слабоподвижным элементам [196]. В пресных водах содержится 0.1–0.5 мкг/л Sn, причем допускают участие и коллоидных форм переноса [282, 292]. В болотных водах умеренно-влажного климата (средняя минерализация 89.5 мг/л и $\text{pH} = 5.7$) среднее содержание (кларк) олова по оценке С.Л. Шварцева составляет 0.10 мкг/л [296, с. 109].

В кислых и слабощелочных хлоридных углекислотных гидротермах находили до 0.036 мг/кг Sn. Предполагают, что в кислых хлоридных термах Sn переносится в формах Sn^{2+} и $[\text{SnCl}_6]^{2+}$ [18].

При фоновых концентрациях Sn в почвах (по Д. Свейну, кларк Sn для почв 2 г/т [768, р. 185]) в золах растений содержится 10^{-4} – 10^{-3} % Sn, а на площадях рудных аномалий – на один-три порядка выше, вплоть до 1 %. В числе растений-концентраторов указывают и возможный торфообразователь – осоку [123]. Впрочем, в современных растениях-торфообразователях России содержание Sn составляет всего 0.03 г/т [231], что дает содержание на золу значительно ниже кларкового. Таким образом, Sn нельзя отнести к числу биофильных элементов.

В дренажной системе около мощной ТЭС Savanna River Project (Южная Каролина, США) в течение года изучалось распределение Sn на пути от золохранилища к соседнему болоту, куда по отводному каналу поступала зольная пульпа. Были получены следующие ряды концентрации Sn, г/т:

вода 0.1 → осадок 85 → водные растения 18 → беспозвоночные 21 → рыбы 3.

Таким образом, биота поглощает Sn из воды, но доминирует абиогенная компонента стока [400].

Олово в торфах

В торфах бывшего СССР содержится в среднем 0.6 г/т Sn [302, с. 125]. В торфах юга Западной Сибири в среднем по 1655 анализам содержится 1.1 г/т Sn [160]³⁰. В межгорном торфянике Филиппи (греческая Македония) содержания Sn составляют 1.5–3.7 г/т золы [584, р. 1479]; при средней зольности 34.3 % это дает в среднем 2.6 г/т золы Sn.

Сравнение теоретического ряда сродства ионов к ОВ с эмпирическим рядом органофильности элементов-примесей привело американский коллектив к выводу, что в болотной среде Sn находится в виде Sn^{2+} . Однако низкий ионный потенциал (большой радиус при малом заряде) не способствует образованию прочных комплексов Sn–ОВ. В этом видят одно из объяснений малой органофильности Sn [840].

3.5.2. ОЦЕНКИ УГОЛЬНЫХ КЛАРКОВ

Вычисленные в 1985 г. кларки Sn в углях составляли 1 ± 0.2 и 1.0 ± 0.2 , а для зол 4.1 ± 2.8 и 7.5 ± 2.7 г/т соответственно для бурых и каменных углей

³⁰ Вероятно, в золе, а не в торфе.

[331, с. 88]. Появившиеся после этого в литературе данные в общем согласуются с этими оценками.

Так, в углях бывшего СССР содержится в среднем 1 г/т Sn [302, с. 125]. По данным 60 анализов ближе не охарактеризованных китайских углей, фоновые содержания Sn находятся в интервале от 1 до 4 г/т, при среднем арифметическом 2 [557, р. 45]. В 12 угольных месторождениях Японии (271 секционная проба по 83 вертикальным профилям) распределение Sn отличается малой дисперсией средних содержаний, которые ложатся в узкий интервал 1.1–2.7 г/т [570].

Среднее содержание Sn в пермских каменных углях Нового Южного Уэльса (Австралия) составляет 1.9 г/т при колебаниях от 0.3 до 17.3 г/т [802]. Согласно оценкам В. Боушки и И. Пешека [374], кларк Sn (среднее геометрическое по 1879 анализам) для бурых углей мира составляет 1.1 г/т, а для миоценовых лигнитов Северо-Богемского бассейна (52 анализа) – 0.7 г/т.

3.5.3. НОВЫЕ ОЦЕНКИ

Новый расчет кларков Sn, выполненный М.П. Кетрис в 2005 г., показал, что подключение к оценке большого количества новых анализов по ранее слабо изученным (или вовсе не изученным) углям привело к следующим результатам:

бурые угли (69 выборок, около 66.3 тыс. анализов): 0.79 ± 0.09 г/т (уголь) и 4.7 ± 0.4 г/т (зола);

каменные угли (103 выборки, около 90.5 тыс. анализов): 1.4 ± 0.1 г/т (уголь) и 8.0 ± 0.4 г/т (зола).

По сравнению с оценками 1985 г., кларк олова в бурых углях не изменился (в пределах погрешности расчетов), а в каменных – незначительно вырос ($1 \pm 0.2 \Rightarrow 1.4 \pm 0.1$ г/т). Таким образом, по содержанию олова каменные угли (и их золы) богаче бурых.

Коэффициент углефилльности

В итоговой лекции В. Гольдшмидта³¹ был определен коэффициент обогащения Sn «богатых» зол углей (со средним содержанием Sn 200 г/т), равный 5 – в сравнении с кларком земной коры 40 г/т [505]. Несмотря на чрезвычайно завышенный кларк земной коры, эта первая оценка коэффициента углефилльности Sn была не так уж отлична от современной. Принимая кларк Sn в осадочных породах 2.9 г/т [68] и новый общий зольный кларк Sn 6.4 г/т, получим значение зольного КК Sn (коэффициента углефилльности) $6.4/2.9 = 2.2$. Таким образом, на уровне мировых угольных кларков олово довольно неожиданно (прежняя оценка углефилльности была вдвое ниже) аттестуется как углефилльный элемент.

Имеется также оценка региональной углефилльности олова, сделанная И.В. Китаевым для каменных и бурых углей российского Дальнего Востока [110]. Оценки зольных КК олова получились у него одинаковыми, но и в целом Sn для этих углей оказалось неуглефилльным элементом:

| | |
|---|----------|
| Каменные угли ($n = 203$, $A^d = 28.7\%$, $Sn = 21$ г/т) | КК = 0.8 |
| Бурые угли ($n = 138$, $A^d = 22.8\%$, $Sn = 29$ г/т) | КК = 0.8 |

³¹ Подробнее об этой лекции см. разд. 2.2. «Скандий», с. 100.

3.5.4. НЕКОТОРЫЕ ОЛОВОНОСНЫЕ УГЛИ

На «кларковом» фоне выделяются угли с повышенными средними содержаниями Sn, среди таких углей имеются как бурые, так и каменные. В частности, если фоновое содержание олова в углях бывшего СССР В.Р. Клер оценивал цифрой 1 г/т, то «локально высокое» – 10–100 и предельное – 1000 [117, с. 68].

Россия: разные угли

Согласно российскому нормативу 1996 г., в качестве «минимального содержания, определяющего возможную промышленную значимость товарных энергетических углей», принято содержание Sn 20 г/т угля и 100 г/т золы [89, с. 14].

Восточный Донбасс: каменные угли и антрациты. По выборке 335 проб, среднее содержание Sn составляет здесь 1.8 г/т. На этом фоне выделяются угли пласта K₅ в восточной части Шахтинско-Несветаевской синклинали на юге территории со средним (по 12 пробам) 4.0 г/т. Здесь Ф.Ф. Таранушич выделяет субширотный «стронций-золото-полиметаллический пояс», связывая вышефоновое накопление элементов-примесей с гидротермальными процессами, порожденными магматизмом [265].

Челябинский бассейн: триасовые бурые угли. Если верить полуколичественным цифрам Л.В. Анфимова, здесь отмечались содержания Sn свыше 3000 г/т золы при среднем всего 10 г/т [4].

Канско-Ачинский бассейн: юрские бурые угли. При среднем содержании Sn в углях бородинской (верхнеитатской) подсвиты 0.2 г/т, аномальные содержания достигают 8 г/т [278, с. 84].

Верхояно-Чукотская складчатая область: мезокайнозойские бурые угли. В золе этих углей отмечены аномалии Sn [110].

Юрско-меловые каменные угли Буреинского бассейна. По данным И.В. Китаева, здесь отмечались повышенные содержания олова [112].

Англия: карбоновые каменные угли

Для 20 пластов Южного Уэльса, опробованных в шахте Cynheidre в интервале глубин 34–573 м, содержания Sn колеблются в интервале от 3 до 130 г/т золы. Максимальное содержание относится к углю пласта Strinking Rider, с зольностью 8.93 % [421, р. 235].

Германия: карбоновые каменные угли

Выделяются вестфальские угли месторождения Дёлау (Восточная Германия) – 9 г/т угля и 42 г/т золы [631]. Из 39 проанализированных проб верхов вестфала-А в Руре по крайней мере в 1/3 всех проб Sn найдено в концентрации до 0.01 % [806].

Болгария: разные угли

Ряд бурых углей несет вышекларковые концентрации Sn (табл. 70). В золах намырско-вестфальских каменных углей Добруджанского бассейна по полуколичественным данным отмечали до 300 г/т Sn [34]; много олова и в пермских углях Белоградчикского бассейна [167].

Турция: неогеновые лигниты

Миоценовые лигниты бассейна Мугла, по-видимому, несколько обогащены оловом. Среднее содержание достигает 4 г/т или ~ 17 (месторождение Эскихазар) [711].

Таблица 70

Повышенные содержания Sn (г/т) в бурых углях Болгарии

(составлено по данным И. Кортенского и А. Сотирова, 2001 г. [611, р. 80])

| Месторождение | Число проб | $\sim A^d$, %* | Содержание Sn | | |
|---------------|------------|-----------------|---------------|--------------|----------------------|
| | | | в угле | в золе углей | в золе углестых глин |
| Кюстендил | 39 | 18 | 2.4 | 13 | 55 (9) |
| Марица-Запад | 38 | 31 | 7.2 | 2.4 | 19 (9) |
| Станянци | 38 | 30 | 6.3 | 21 | 47 (10) |
| Сухострел | 17 | 31 | 5.1 | 17 | 25 (10) |

* Наша оценка.

Нигерия: меловые суббитуминозные угли

Если верить опубликованным данным [529], в шести углях содержится в среднем около 101 г/т олова (от 34 до 239). Однако никакого объяснения этих аномальных значений не дается.

Китай: верхнепермские каменные угли

На западе провинции Гуйчжоу среднегеометрическое содержание Sn повышено (против фонового для китайских углей) и составляет 3.6 г/т при колебаниях от 0.1 до 26. Максимум зафиксирован в пласте № 32 на месторождении Nayong в угле с $A^d = 13.69\%$ и $S_{\text{tot}} = 0.54\%$ [417].

Новая Зеландия: палеогеновые бурые угли

В верхнеэоценовых углях Южного о-ва (район Буллер) отмечались аномальные содержания Sn, достигающие 150 г/т угля [745].

США: разные угли

В бурых углях графства Майлэм в Техасе, по полуколичественным данным, содержание Sn в золе достигало 0.1–1.0 % [428]. В меловых суббитуминозных углях Аляски (месторождение Cape Beaufort) отмечены высокие и ураганные содержания Sn, достигающие 4600 г/т. Из 48 керновых проб по 14 пластам в долине Тулугак, вскрытых тремя скважинами, олово в концентрации больше порога определения (10 г/т) встречено в 16 пробах [720].

Количественные анализы карбоновых каменных углей Восточного региона Внутренней провинции США показали в среднем 54 г/т Sn [841], т. е. в 7–8 раз выше угольного кларка. Это подтверждается и новыми данными. Так в золе очень малозольного пласта Амос (СЗ Кентукки), согласно нашему пересчету, имеются аномалии Sn в диапазоне 10–41 г/т [554, р. 39–40].

3.5.5. УГОЛЬНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ

В среднем по 10 выборкам (1150 анализов) золы угольных включений содержат 28 ± 17 г/т Sn [311, с. 106], что почти в пять раз выше зольного кларка Sn для углей в пластах.

В золе лигнитизированной древесины, захороненной в плиоценовых галечниках вскрыши Павловского бурогоугольного месторождения в Приморье, в среднем по анализам 12 образцов определено 392 г/т Sn, максимальное содержание достигает 800. В числе минеральных и микроминеральных

фаз отмечены самородное Sn, оловянистая медь Cu_3Sn , станный $\text{SnCu}_2\text{FeS}_4$, предположительно оловянистый куперит $(\text{Pt}, \text{Sn})\text{S}$, какой-то хлорид (Sn, Cl) и касситерит SnO_2 [254].

3.5.6. ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ

Относительно невысокая углефилльность олова показывает, что в углях должна доминировать форма $\text{Sn}_{\text{мин}}$ в составе кластогенной виртуальной фракции. Вместе с тем факты обогащения оловом золы углей подсказывают, что в некоторых углях непременно должна присутствовать и аутигенная фракция сорбционного олова.

Кластогенная фракция и минеральная форма

В большинстве работ на основании распределения Sn по плотностным фракциям или по связям «Sn – зольность» олово рассматривается как существенно, или даже исключительно, терригенный компонент [33, 167, 168, 170, 333, 371, 498, 545, 631, 687, 840]. Согласно П. Зубовику, средняя величина сродства Sn к угольному ОВ, определенная путем фракционирования углей по плотности («organic affinity»), низкая и составляет 27 % [837].

Например, полностью терригенным считают Sn в углях Печорско-го бассейна, где путем экстраполяции концентрацию $\text{Sn}_{\text{тер}}$ оценивают как 1.7–4 г/т [225]. В визейских углях Южного Тимана в ряду нарастающей зольности «угли → углистые аргиллиты → слабоуглистые аргиллиты» содержания Sn (г/т) нарастают и в породе (1.1 → 1.6 → 3.1) и в золах (2.7 → 2.7 → 3.9), что показывает терригенную природу Sn.

В скв. С-1, пройденной по кайнозойским отложениям в рифтогенной Тункинской впадине (у южного конца оз. Байкал), в интервале 961.5–996.0 м встречены бурые угли и углистые глины. По шести анализам содержание Sn составляет 0.3–0.7, в среднем 0.5 г/т (и 4.1 г/т золы). Сильная негативная корреляция $\text{Sn}-\text{C}_{\text{орг}}$ ($r = -0.80$ по 29 пробам углеродистых пород) указывает, по мнению Ю.П. Трошина, на глинистое вещество как носитель олова [272]. В нижнемеловых германиеносных углях Тарбагатайского месторождения (Западное Забайкалье) по шести пробам содержания Sn составляют от < 1 до < 2 г/т угля. Сложное распределение Sn по фракциям и повышенное содержание в углестом аргиллите (5.5 г/т) [200, с. 408–409] указывает на присутствие форм $\text{Sn}_{\text{орг}}$ и $\text{Sn}_{\text{мин}}$ с вероятным доминированием последней.

Отмечая большую редкость определимых содержаний Sn в юрских бурых углях Алакульского месторождения (Казахстан), Т.М. Азизов указал, что в золе некоторых проб присутствует до 0.5 % Sn, причем элемент концентрируется в «минеральной» тяжелой фракции угля (> 1.9 г/см³). Он допускал сингенетичное обогащение палеоторфяников оловом во взвешенном и коллоидном виде [2].

Суббитуминозный испанский уголь с зольностью 26.5 %, сжигаемый на крупной ТЭС с мощностью 1050 МВт, содержит 2.3 г/т Sn. Путем статистической обработки данных минералогических и химических анализов плотностных фракций было рассчитано, что 96 % Sn в угле входит в состав алюмосиликатов [714, р. 336]. В золе легкой и тяжелой фракций оловоносного английского угля Strinking Rider (Южный Уэльс, Англия) содержится 91 и 192 г/т Sn, что указывает на существенный вклад или даже преобладание формы $\text{Sn}_{\text{мин}}$ [421, р. 235].

По 16 анализам среднекарбоновых (12) и нижнепермских (4) углей, а также пород почвы, кровли и партингов (4 обр.) из крупнейшего в Китае

угледобывающего карьера Antaibao (провинция Шаньси), содержание Sn составляет от < 5 г/т (порог анализа) до 10 г/т (среднезольные угли) [635, р. 56], что, по-видимому, указывает на доминирование здесь формы Sn_{мин}.

Аутигенные фракции и формы

Среди этих фракций и форм могут быть все те, которые возникают в результате сорбции олова из растворов на: а) угольном или торфяном ОВ (форма Sn_{орг}); б) угольном минеральном веществе, например, на аутигенном каолините (форма Sn_{сил}); в) аутигенных сульфидах (форма Sn_{сульф}). К сожалению, достоверной информации об этих формах практически нет, поэтому почти все указания на конкретную форму виртуальной фракции Sn_{сорб} имеют предположительный характер. Исключением являются только появившиеся в последние годы микросондовые данные.

Например, в эксперименте В. Ф. Раздорозного, проводившего электролиз донецкого газового угля, в раствор перешло 40 % всего олова [207]. Это, по-видимому, указывает на присутствие какой-то сорбированной формы олова (хотя модальная форма и неясна).

В оловоносных меловых углях Аляски средние концентрации Sn в легких фракциях (< 1.5 г/см³) намного выше, чем в тяжелых: 160 и около 5 г/т угля и 2000 и 15 г/т золы соответственно [720]. Это ясно показывает доминирование здесь аутигенной фракции Sn_{сорб}, которая может иметь как органическую, так и минеральную форму.

Выше отмечены повышенные содержания олова в некоторых болгарских бурых углях [611]. Характерно сильное накопление олова в золе углистых глин – не только намного превышающее кларк Sn в нормальных глинах, но и гораздо более высокое, чем в золе углей! Это указывает, во-первых, на решающий вклад аутигенной генетической фракции Sn_{сорб}, и, во-вторых, что наиболее вероятной формой этого сорбционного олова должна быть минеральная – сорбированная на глинистом веществе углистых глин.

Как можно видеть в графических материалах японских геологов [570, р. 313], максимальное содержание Sn (~ 15 г/т) зафиксировано в тонком прослое углистого сланца (A^d ~ 57 %) под песчаниковым партингом, а также в нижележащей пачке зольного угля. Это содержание существенно выше, чем в песчаниках (5–8 г/т), что позволяет допускать присутствие здесь формы Sn_{орг}.

Обогащение оловом малозольных легких фракций традиционно трактуется как проявление формы Sn_{орг}. В частности, присутствие формы Sn_{орг} допускалось М. Отте для углей Рура [687].

В двух пластах Южного Уэльса, разделенных вертикальным интервалом 150–300 футов (и несколько различающихся по степени метаморфизма) – в Девятифутовом (Nine Feet) мощностью 2.1–3.0 м и Шестифутовом (Six Feet) – были определены содержания Sn в легкой и тяжелой фракциях, а также вклады этих фракций в общую золу угля (табл. 71). Такое распределение указывает на соизмеримые доли форм Sn_{орг} и Sn_{мин}. Впрочем, если в угле присутствует микроминеральная форма Sn, то она тоже окажется в легкой фракции, и вывод о доле формы Sn_{орг} будет дезавуирован.

В окварцованном верхнепермском антраците пласта № 30 на месторождении Zhijin в южно-китайской провинции Guizhou, по данным анализов 19 среднепластовых бороздовых проб среднее содержание Sn составляет около 0.4 г/т, или около 2.8 г/т в пересчете на золу³²

³² Наш пересчет.

Таблица 71

Содержание Sn в в золах легкой и тяжелой фракций углей Южного Уэльса (взято у М. Дэвиса и Т. Блоксэма, 1974 г. [421, р. 234])

| Фракция | Выход фракций, % от угля* | Содержание Sn в золе, г/т |
|---------------------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Пласт Девятифутовый, зольность 5.34 % | | |
| Легкая | 70 | 11 |
| Тяжелая | 30 | 36 |
| Пласт Шестифутовый, зольность 4.7 % | | |
| Легкая | 77 | 28 |
| Тяжелая | 23 | 29 |

* Вычислено нами по долям от зольности, вносимым фракциями: 3.6 и 1.1 % для Шестифутового и 3.73 и 1.65 % для Девятифутового.

($A^d = 15.84$ %) [416]. Данные 6-ступенчатого выщелачивания по методике Геологической службы США [692] дали следующие концентрации форм олова: $Sn_{орг} - 0.3$ г/т, $Sn_{сид} - 0.1$ г/т. Прямой анализ выделенного из угля концентрата жильного кварца показал 0.03 г/т Sn. Таким образом, 60 % всего олова приходится на форму $Sn_{орг}$.

Реальным минеральным носителем олова в углях могут быть сульфиды. Например, в пиритовых и марказитовых конкрециях Подмосквовного бассейна содержания Sn достигают 40 г/т [302, с. 45]. В германских оловоносных каменных углях Дёлау предполагается присутствие сульфидной формы олова [631]. Микросондовые анализы двух зерен пирита-2 из экстремально богатых мышьяком двух верхнепермских антрацитов в китайской провинции Гуйчжоу показало присутствие Sn в концентрациях от 100 до 700 г/т [430, р. 1357].

В двух образцах энергетических углей Австралии и США было по-луколичественно оценено фазовое распределение олова между ОВ и МВ, а также по минералам МВ [715]³³. В илинойском угле доминирует минеральная форма олова (84 %), а в австралийском вклады форм $Sn_{мин}$ и $Sn_{орг}$ соизмеримы (57:43), при том, что в составе минеральной формы в обоих углях доминируют сульфиды.

Оценки величины «organic affinity» Sn для каменных углей из четырех угольных пластов США [466, р. 37–40]³⁴, дают долю $Sn_{орг}$ от 4 до 68 % от его валового содержания в изученных каменных углях, без какой-либо связи с их зольностью. Однако возможное присутствие микроминеральных форм олова не позволяет относиться к этим цифрам с полным доверием.

Микроминеральная форма?

С помощью комбинированной техники SEM + EDS Р. Финкельман обнаружил в углях довольно многочисленные микрочастицы оловосодержащих минералов: оксидов, сульфидов, Sn–Ni-оксидов, Sn–Fe–Cu-сульфидов. В силикатах и карбонатах содержания Sn были следовыми или чуть более высокими [471, р. 220]. В карбоновом пласте Амос (СЗ Кентукки) максимальное

³³ Подробнее об этих пластах см. разд. 1.1. «Литий», с. 17–18.

³⁴ Подробнее об этих пластах см. разд. 2.10. «Галлий», с. 233.

содержание олова (41 г/т золы) зафиксировано в существенно фюзеновом прослойке (53 % фюзинита и 31 % семифюзинита) толщиной 2.3 см с зольностью 1.87 %, где имеются микроминеральные сфалерит и клаусталит [554, р. 39–40]. Можно предположить, что здесь присутствует и не отмеченный исследователями какой-то микроминерал олова.

3.5.7. ФАКТОРЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Сравнительно низкая углефилльность олова ведет к тому, что ведущим фактором распределения оказывается количество терригенной золы (величина, которая обычно хорошо скоррелирована с общей зольностью углей). Влияние других факторов (петрографического состава, положения пробы в колонке пласта и пр.) обычно маскируется подавляющим влиянием зольности.

Зольность

Вследствие отмеченной выше возможности присутствия в углях и аутигенной силикатной формы олова, зависимость содержания Sn от общей зольности может только усиливаться, поэтому чаще всего отмечается близкая к линейной зависимость содержания олова от зольности.

Например И.В. Китаев изучал связи в координатах « A^d , % – Sn, г/т угля» и « A^d , % – Sn, г/т золы» на месторождениях дальневосточных углей [111, с. 52–63]: каменных мезозойских (K_1 , J_3 – K_1) Партизанского и Буреинского бассейнов (Ургальское месторождение) и бурых палеогеновых – Артемовского и Шкотовского. Средняя зольность углей Партизанского и Ургальского, Артемовского и Шкотовского месторождений составляет 33.0 и 33.0, 24.6 и 17.7 %, а среднее содержание Sn – 3.1 и 5.2, 3.6 и 3.4 г/т золы соответственно. На графиках И.В. Китаева видно, что с ростом зольности содержания Sn в угле растут на трех месторождениях почти линейно, но в Шкотовских углях – со слабым промежуточным максимумом при $A^d \sim 27$ %. В золе же содержания почти не меняются, но гладкие кривые осложняются слабым (Партизанское месторождение, $A^d \sim 27$ %) и резким абсолютным максимумом в тех же Шкотовских углях при $A^d \sim 27$ %. Эта картина означает доминирование фракции $Sn_{\text{клас}}$, к которой при зольности ~ 27 % добавляется фракция $Sn_{\text{сорб}}$ – скорее всего в неорганической форме (в составе глинистого вещества).

В золе мощного (15 м) буроугольного пласта Балшенский Софийского плиоценового бассейна содержится в среднем 5.8 г/т Sn. По группам углей нарастающей зольности Sn распределено следующим образом [128, с. 166, 168], г/т:

| | | | | |
|---------------------------------------|-----|-----|-----|-----|
| Средняя зольность, % | 15 | 30 | 50 | 65 |
| Sn в угле (наш пересчет с золы) | 0.8 | 2.0 | 3.5 | 5.8 |
| Sn в золе | 5.3 | 6.5 | 7.0 | 9.0 |

Как видим, содержания Sn по мере роста зольности растут и в угле и в золе. Такое соотношение указывает на кластогенный носитель Sn, вклад которого в общую золу растет по мере роста зольности. Таким носителем скорее всего является глинистое вещество.

В каменных углях верхнеэоценового месторождения Сухострел (ЮЗ Болгария) содержится в среднем по 53 анализам ~ 4.8 г/т Sn. Распределение Sn по группам углей разной зольности [127, с. 87], г/т:

| | | | | |
|---------------------------------------|-----|-----|-----|-----|
| Средняя зольность, % | 15 | 25 | 35 | 45 |
| Sn в угле (наш пересчет с золы) | 1.5 | 3.5 | 8.7 | 9.0 |
| Sn в золе | 10 | 14 | 25 | 20 |

Как видим, по мере роста зольности содержание Sn в угле нарастает, а в золе изменяется более сложным образом с максимумом в зольных углях. Принимая во внимание обогащенность данных углей оловом в сравнении с угольным кларком и характер корреляционной связи с зольностью, можно предположить присутствие здесь как кластогенной, так и аутигенной виртуальных фракций: $Sn_{сорб}$ и $Sn_{класт}$ с доминированием второй, о чем свидетельствует также тесная корреляция Sn с Mn, Sr, Co [127, с. 87].

При среднем содержании Sn в турецких нижнеэоценовых углях бассейна Соргун 1.4 г/т ($A^d \sim 18\%$), содержания Sn отчетливо нарастают по мере роста зольности, г/т: 0.5 ($A^d = 5.2\%$) \Rightarrow 1.4 ($A^d \sim 10.5$) \Rightarrow 1.9 ($A^d \sim 30$) [589], что в данном случае связано с преобладанием формы $Sn_{мин}$.

В лигнитах пласта II болгарского месторождения Трояново Sn концентрируется в терригенной золе, но связь его с этим носителем описывается не совсем обычным уравнением: $Sn_{тер} \text{ (г/т)} = 0.053(A - 15) A$, тогда как обычно вклад терригенного компонента описывается или линейной, или простой квадратичной формой. Небольшая доля $Sn_{сорб}$ в этих углях определяется уравнением $Sn_{сорб} \text{ (г/т)} = 0.2(25 - A) A$ [227].

В трех образцах энергетических углей Австралии и США было изучено распределение Sn по шести плотностным фракциям [715]. Картина вполне аналогична наблюдаемой для ряда других элементов-примесей, например для лантана (см. рис. 18): везде по мере роста зольности фракций наблюдается рост содержаний Sn в угле (с промежуточным максимумом или без него) и гораздо более сложные зависимости – в золе. Осложнение монотонных зависимостей в тяжелых фракциях может объясняться присутствием сульфидов или микроминеральной акцессорной формы олова (?).

Петрографический состав

Зависимость содержаний Sn от петрографического состава нижнемеловых каменных углей Буреинского бассейна изучал И.В. Китаев путем гравитационного фракционирования 12 проб, представлявших петрографические типы углей с разной зольностью (%): блестящие ($A^d = 11.7\text{--}22.8$), полублестящие ($A^d = 24.3\text{--}29.7$), полуматовые ($A^d = 32.2\text{--}44.7$) и углистые породы ($A^d = 53.4\text{--}63.6$). Рассмотрение кривых распределения Sn по фракциям показало зависимость вида кривых от угольного литотипа.

В малозольных блестящих углях содержание Sn в функции зольности обычно растет быстро, но с небольшим промежуточным максимумом во второй фракции (1.4–1.5 г/см³) и с резким последующим обогащением «породной».

В средnezольных полублестящих углях и в высокзольных полуматовых углях содержание обычно Sn нарастает почти линейно, но довольно слабо.

Как отмечает И.В. Китаев, по сравнению с блестящими, в полублестящих и полуматовых углях «доля сорбционных форм многих элементов ... заметно уменьшается. В полуматовых углях наряду с сорбционными большую роль как носители Si, Co, Ag, Zn, V и иногда ... Sn ... играют кластогенные минеральные компоненты» [111, с. 72].

В углистых породах в первых трех фракциях содержание Sn очень слабо меняется, но скачком увеличивается в преобладающей тяжелой «породной» фракции. И.В. Китаев сделал напрашивающееся заключение, что в углистых породах кластогенная зола является и носителем и концентратором Sn, причем кластогенных носителей Sn два – глинистое вещество и акцессорные минералы [111, с. 72], однако упустил из виду,

что содержание Sn в самой тяжелой фракции углистых пород *выше, чем в безугольных породах!* Это значит, что одного кластогенного источника олова недостаточно и, следовательно, имеется добавка аутигенной фракции $Sn_{\text{сорб}}$ может быть не в органической форме $Sn_{\text{орг}}$, а в неорганической $Sn_{\text{глин}}$ – олова, сорбированного на глинистом веществе.

Положение угля в колонке пласта

В карбоновом угле пласта Dean, ЮВ Кентукки, опробованном на мощность 112.5 см шестью секциями (отвечающими петрографическим пачкам) Sn содержится в среднем 19 г/т золы. Наибольшее содержание отмечено в припочвенной пачке с относительно повышенной зольностью (11.48 %), несущей Sn 65 г/т золы [644]. Поскольку такое накопление явно непропорционально зольности или сернистости, можно думать, что здесь проявился специфически «контактовый» постседиментационный эффект. Кроме того, как и для большинства припочвенных угольных пачек, нельзя исключить вклад и первичной биогенной фракции $Sn_{\text{био}}$ за счет накопления Sn растениями-торфообразователями.

3.5.8. ВОПРОСЫ ГЕНЕЗИСА

К сожалению, генезисом оловоносных углей никто специально не занимался, хотя такие угли известны в Европе, Азии и Северной Америке. Тем не менее обращают на себя внимание две особенности оловоносных углей.

Во-первых, часть из них (прежде всего – угли Западной Европы и США) обогащена и элементами-сульфофилами, что позволяет связывать накопление олова с эпигенетическими процессами. Например, оловоносные угли США – это в основном угли Иллинойса, т. е. область широкого развития гидротермальной сульфидной минерализации.

Во-вторых, некоторые оловоносные угли находятся в оловоносных провинциях (Аляска, Канада, российский Дальний Восток), что позволяет связывать накопление Sn с богатой оловом терригенной золой. Тем не менее распределение Sn по фракциям (как в уникально богатых оловом углях Аляски) ясно указывает на виртуальную фракцию $Sn_{\text{сорб}}$, скорее всего – в форме $Sn_{\text{орг}}$. Таким образом, наличие оловоносной терригенной золы служило предпосылкой для выщелачивания олова в торфяных водах с последующим связыванием Sn либо на ОВ, либо на НОВ торфа.

В-третьих, имеются единичные факты, позволяющие связывать аномалии олова с попаданием в углеобразующие торфяники кислой пирокластики.

Влияние петрофонда

Накопление олова в палеогеновых углях Новой Зеландии связывают с размывом оловоносных пегматитов в период торфонакопления [745].

Анализируя площадное распределение средних содержаний олова в 37 изученных им мезозойских и кайнозойских месторождениях и проявлениях углей Дальнего Востока, И.В. Китаев выделил по относительному накоплению олова в золе две крупные области: 1) весь юг Дальнего Востока (южная часть Хабаровского края, Амурская область, Приморский край) – в среднем 4–5 г/т золы; 2) Верхояно-Чукотскую складчатую область, где угли несут в среднем 5 г/т золы. Первая область соответствует региону оловянной минерализации на юге Дальнего Востока, а вторая – региону рас-

пространения ниже-среднепалеозойской терригенно-карбонатной формации с устойчиво повышенным субкларком олова [111, с. 107].

Синхронный вулканизм?

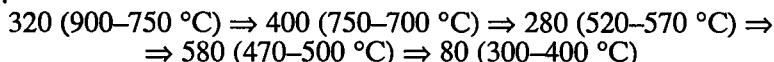
Вполне вероятно, что некоторое накопление Sn в турецких миоценовых лигнитах [711] связано с предполагаемым присутствием в них кислой пирокластики, о чем могут свидетельствовать геохимические аномалии Mo, W, U, Th, Pb, Rb.

Теоретически вулканогенный источник олова представляется вполне реальным. Так, изучение продуктов Камчатского БТТИ (Большого трещинного Толбачинского извержения 1975–1976 гг.) показало, что Sn интенсивно мигрирует из базальтового магматического расплава в газовую фазу, что приводит к обогащению оловом атмосферных осадков и поверхностных вод в окрестностях вулкана, а также к сорбции ощутимых количеств олова на поверхности пепловых частиц [164]. Наши расчеты показали, что при выщелачивании слоя пепла толщиной 1 см в колонне воды высотой 10 см (т. е. при Т:Ж = 1:10) концентрация Sn в воде составит 0.09 мкг/л, что составит ощутимую добавку к гидрохимическому фону болотных вод. Если же принять Т:Ж = 1:1 (выщелачивание 10 см слоя пепла в колонне воды высотой 10 см), то концентрация Sn в воде возрастет на порядок (0.9 мкг/л). Можно предполагать, что эти цифры можно увеличить вдвое при выщелачивании не базальтового, а рифолитового пепла [320, с. 180; 308, с. 365].

3.5.9. ПОВЕДЕНИЕ Sn ПРИ СЖИГАНИИ УГЛЕЙ

Экспериментальные данные и термодинамические расчеты показывают, что при относительно низкотемпературном сжигании углей (1000–1200 °С) Sn отчасти уходит в газовую фазу в виде SnO, из которой конденсируется в зольном уносе в виде оксида SnO₂, а при высокотемпературном (1200–1600 °С) – полностью улетучивается в виде SnO [302, с. 172].

Исследование уносов испанского газового завода, работающего на шихте с 50 % германиеносного суббитуминозного угля Пуэртоллано [342], показало мощные концентрации Sn. Дополнительно были исследованы металлосные отложения на стенках труб системы охлаждения горячих газов, температура которых снижается от 800 °С на входе до 265 °С на выходе [483]. Эти отложения примерно на 60 % состоят из конденсатов и лишь на 40 % – из высокоглиноземистого алюмосиликатного стекла (зольного уноса). Конечно такое соотношение в десятки раз выше, чем в обычных зольных уносах в системе золоулавливания. Однако опробование отложений по всей длине газового тракта позволяет изучить температурную последовательность конденсации. Вероятно такая последовательность должна выдерживаться и при конденсации химических элементов на частицах зольного уноса. При этом валовые содержания Sn изменяются волнообразно, г/т³⁵:



Основной фазой-концентратором олова является германий-оловянный сульфид GeSnS₄.

³⁵ Данные приблизительные, поскольку сняты нами с графика [483, с. 15].

Для ТЭС России были оценены *усредненные коэффициенты обогащения Sn зольного уноса* (в сравнении с исходным углем). Они составляют 4–11 и 5–12 соответственно для режимов сжигания 900–1000 и > 1400 °С. [302, с. 200]. Таким образом, олово мощно концентрируется в зольном уносе. Имеющиеся данные для конкретных ТЭС в общем согласуются с этими средними оценками.

Так, в зольных отходах Ново-Иркутской ГРЭС, сжигающей юрские бурые угли Азейского месторождения, установлены довольно высокие содержания Sn, которые распределяются следующим образом [26, с. 106], г/т:

| | |
|--|-------|
| Зольный унос на электрофильтрах (три зоны) | 20–47 |
| Шлак форкамеры | 9 |
| Золоотвал | 10 |

В технологической цепочке энергоблока № 3, где сжигают мало-зольные и низкосернистые угли центральных Аппалачей ($A^d = 9.1\%$, $S = 0.72\%$), Sn распределено следующим образом [339, р. 25, 35], г/т:

16 (зола исходного угля) → 12 (золашлаки – bottom ash) → 10 (грубая фракция уносов) → 22 (тонкая фракция уносов).

Судя по этим данным, Sn частично отгоняется из угля и конденсируется в тонкой фракции уноса.

Зольный и сернистый суббитуминозный уголь в СВ Испании содержит 2.3 г/т Sn [636]. При сжигании на 1050 МВт ТЭС, Sn следующим образом распределяется в отходах (г/т и % от исходного содержания в угле³⁶):

4.7 (золашлак, 21) ⇒ 8.7 (уносы, 58) ⇒ эмиссия, 21.

Сильное обогащение уносов оловом наряду со значительной (определенной по разности) эмиссией, подсказывает, что олово сильно концентрируется в тончайшей фракции уноса («проскоке»). Альтернативой является допущение газовой эмиссии олова, что было бы важно высчитать.

На одной из французских ТЭС сжигают высокзольный каменный уголь ($A^d = 39.4\%$), содержащий < 1 г/т Sn. Прямой хроматографический анализ топочных газов с температурой 130 °С, отобранных в дымовой трубе на высоте 20 м, показал присутствие в них газообразного SnO_2 , с рассчитанной температурой кипения 133 ± 16 °С, в концентрации 10–140 нг/м³ [697].

3.5.10. ВЫВОДЫ

1. Кларк Sn (г/т) в углях составляет 0.79 ± 0.09 (уголь) и 4.7 ± 0.4 (зола), 1.4 ± 0.1 (уголь) и 8.0 ± 0.4 (зола) для бурых и каменных углей соответственно. При среднем содержании в золе 6.4 г/т Sn аттестуется как углефильный элемент (зольный КК = 2.2), что довольно неожиданно (прежние оценки углефильности олова были более низкими).

2. Известны угли и угольные включения, содержащие Sn (г/т) больше 20 в угле и больше 100 в золе. В уникальных углях Аляски содержания Sn достигают 570 г/т угля, а в легких малозольных фракциях составляют 2000 г/т золы. Хотя в генезисе оловоносных углей очень много неясного, можно думать, что они имеют как син-, так и эпигенетическую природу. В первом случае в палеоторфяники, по-видимому, поступала оловоносная терриген-

³⁶ Цифры приблизительные, так как сняты нами с графика [636, р. 412].

ная взвесь (и коллоиды?), а во втором – Sn могло привноситься в угли в составе гидротермальных растворов.

3. По аналогии с другими элементами-гидролизатами, можно предположить, что одной из форм олова в углях может быть минеральная силикатная ($\text{Sn}_{\text{сил}}$) – олово, сорбированное не на ОВ, а на аутигенных силикатах, например, на каолините. Не исключена последующая трансформация такого $\text{Sn}_{\text{сил}}$ в самостоятельные микроминеральные формы (например, касситерит?).

4. Очевидно, что геохимия Sn в углях изучена очень слабо. Остаются неясными как основные факторы распределения Sn в углях, так и его реальные формы нахождения.

5. При сжигании углей олово обогащает зольные уносы и вследствие этого происходит некоторая твердофазная эмиссия. По-видимому, такая эмиссия не представляет экологической опасности. В то же время концентрирование олова в уносах создает технологическую возможность его извлечения (при сжигании оловоносных углей).

3.6. ВАНАДИЙ

В 1903 г. первые анализы золы углей Австралии показали в пяти образцах 0.02–0.12 % V_2O_5 [664]. Затем ванадий нашли в саже от сжигания бельгийских углей [582], последовали новые анализы углей Австралии, Японии и др. Однако первое серьезное исследование ванадиеносности углей было выполнено в СССР в 1935 г. В.А. Зильберминцем, организовавшим в ВИМСе систематическое обследование углей СССР на ванадий и проанализировавшим более 500 образцов донецких, кавказских, уральских, минусинских, среднеазиатских, казахстанских и дальневосточных углей [93].

Наиболее современный очерк геохимии V в углях опубликован в монографии [328, с. 98] и в отдельной брошюре [319]; ниже приведены основные выводы.

1. Средние содержания V (г/т) в бурых и каменных углях 22 ± 2 и 28 ± 1 , а в их золах – 140 ± 10 и 170 ± 10 соответственно. Верхний предел средних содержаний V в угольных месторождениях около 0.2–0.3 % на золу, все более высокие содержания относятся только к угольным включениям, а не к угольным пластам. Вместе с тем по отдельным месторождениям и угольным бассейнам обнаруживается сильная дисперсия содержаний V, что связано скорее всего с неравномерным распределением ванадиеносного петрофонда – пород основного состава. Поэтому имеются месторождения со средними содержаниями V как значительно выше, так и существенно ниже мировых угольных кларков.

2. Ванадий является умеренно углефильным элементом, хотя его высокий кларк в осадочных породах нередко маскирует его углефильность и обуславливает в среднем невысокий зольный КК (1.7), если принимать кларк ванадия в осадочных породах равным 91 г/т [68]. Углефильность ванадия обусловлена добавками его аутигенной сорбционной или конкреционной фракций, которые могут иметь формы органическую ($\text{V}_{\text{орг}}$), силикатную ($\text{V}_{\text{сил}}$) и сульфидную ($\text{V}_{\text{сульф}}$). Сильное накопление V в золах малозольных углей и легких их фракций, наличие пластов с содержаниями V до 0.1–0.2 % на золу и в особенности мощные концентрации ванадия в угольных включени-

ях (до 800–1000 г/т угля) – убедительные доказательства его органофильности и, следовательно, присутствия в углях его формы $V_{\text{орг}}$. Кроме того, факты накопления V в высокозольных углях и углистых породах указывают на существование аутигенной силикатной формы $V_{\text{сил}}$.

3. Ванадий в углях тяготеет к витренам и вообще к гелифицированным компонентам, а в колонке пласта отчетливо обогащает контактные зоны вблизи почвы, кровли и внутрипластовых прослоев. С этим же связано и обогащение ванадием маломощных пластов по сравнению с мощными.

4. При метаморфизме углей содержания V, по-видимому, несколько снижаются, однако этот эффект проявлен значительно слабее, чем у такого органофильного элемента, как германий. Вместе с тем, если для бурых углей существенная доля в балансе ванадия его органической формы $V_{\text{орг}}$ не вызывает сомнения, то для каменных такое заключение может оказаться ошибочным вследствие трансформации $V_{\text{орг}} \Rightarrow V_{\text{мин}}$. Наиболее вероятна трансформация ванадил-гуматных комплексов в ванадил-силикатные, когда освобожденный из ОВ VO_2^{2+} встраивается в структуру новообразованной гидрослюда [330, с. 95–96].

5. Наложение на угли гипергенного выветривания может сопровождаться перераспределением накопленного ранее V, а также эпигенетическим обогащением их вследствие появления вторичных гуминовых кислот, однако при глубоком окислении углей V выносятся.

6. В соответствии с идеей, впервые выдвинутой В.А. Зильберминцем [93], угли с повышенными содержаниями V обогатились им при торфонакоплении вследствие поступления в палеоторфяники продуктов эрозии ванадиеносных пород основного состава.

7. При анализе закономерностей распределения V в пределах отдельных месторождений, когда влияние петрофонда фиксировано, недооценивался фактор условий залегания угольного вещества – и наоборот, была гипертрофирована оценка влияния петрографического состава угля [284]. Вследствие действия мощного фактора изолированного залегания угольного вещества, содержания V в угольных включениях оказываются несопоставимы с таковыми в угольных пластах. Эта разница (как и для германия) может быть увязана с разной сорбционной способностью разлагающейся древесины в торфянике и в осадках почвы и кровли. Кроме того, такая разница может быть обусловлена разными формами нахождения V в торфянике (в основном анион $VO_3^- \cdot aq$ или катион $V^{3+} \cdot aq$?) и в поровых растворах вмещающих пород (в основном катион VO^{2+} ?). Именно ванадил-ион VO^{2+} обладает весьма высоким сродством к фенольным дериватам лигнина, которые образуются при углефикации древесины в щелочных и нейтральной средах, характерных для вмещающих пород, но не для захороненного торфяника.

8. Согласно новой оценке [245], угли представляют промышленный интерес только при содержании V не ниже 1000 г/т золы.

9. Токсичность V и его значительная атмосферная эмиссия (в среднем, по-видимому, около 30 % при пылеугольном сжигании) могут создавать экологические проблемы при использовании в энергетике ванадиеносных углей.

Некоторые новые данные

За период подготовки и публикации очерков [319, 328, с. 98], в нашем распоряжении оказались некоторые дополнительные данные о содержании V в углях Ленского бассейна и бассейнов Приморья [245],

Южно-Якутского бассейна [цит. по: 245], Болгарии [86], Греции [695, 699, р. 264–266] и Китая [414–417, 557, р. 45; 832, 834, р. 55–56].

Например, на Жиганском месторождении зрелых бурых углей содержания V достигают 826 г/т угля и 4130 г/т золы [245]. На Эльгинском месторождении Южно-Якутского бассейна отмечены мощные аномалии V, достигающие 2000 г/т угля [цит. по: 245]. В некоторых угольных пластах Нижне-Бикинского месторождения Приморья содержание V достигает 400–500 г/т угля [245, с. 505]. Высокие содержания (от 500 до 1 500 г/т угля) известны также на некоторых инфильтрационных уран-угольных месторождениях Казахстана, Киргизии и Узбекистана [109].

Появилась и новая экологическая информация о поведении ванадия при сжигании на ТЭС углей Испании [791, р. 1567, 1574] и Бразилии [703, р. 5].

3.7. НИОБИЙ

В настоящее время уже трудно установить, когда появились первые данные о содержаниях Nb в углях, хотя еще В. Гольдшмидт предполагал возможность его накопления в них. Однако данных по Nb все еще мало вследствие того, что околоскларковые содержания Nb (примерно 20 г/т) не улавливаются массовым эмиссионным спектральным анализом, ограниченным порогом обнаружения 50–70 г/т Nb.

Более или менее достоверные определения Nb можно найти в работах по углям Австралии [422, 602], Венгрии [413], Колумбии [725], Новой Зеландии [708], России [183, 211, 212, 251, 335], США [340, 388, 471, 536, 538, 541, 772, 807, 838], Чехии [374], Норвегии (Шпицбергена) [182].

3.7.1. ОСОБЕННОСТИ ГЕОХИМИИ НИОБИЯ В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА

Фоновые содержания Nb в природных водах составляют 2–4 мкг/л, но в углекислых термальных и в трещинных водах гранитоидов возрастают на порядок, а в водах из щелочных пород достигают 400 мкг/л [142]. В зоне гипергенеза Nb способен давать комплексы с органическими кислотами, что следует как из химии Nb [192], так и из опытов по растворению ниобийсодержащих минералов почвенными кислотами. При выдерживании порошков Nb-содержащих минералов в растворе фульвокислот в течение 4.5 месяцев, содержание Nb в растворе достигало 1 мг/л, что на 3 порядка выше его фоновых содержаний в природных водах [276, с. 89]. Ниобий может, по-видимому, проявлять биофильность, во всяком случае на ниобиевых аномалиях (Средний Тиман) содержания Nb в иван-чае, чернике, ежевике, полянике достигало 10–12 г/т при фоновых не выше 0.6 г/т [277]. Есть данные о том, что бриофиты предпочтительнее накапливают Nb по сравнению с сосудистыми растениями и содержат Nb в среднем 50 г/т золы [740].

В торфах юга Западной Сибири в среднем по 478 анализам содержится 5.9 г/т Nb [160] (вероятно, в золе). В межгорном торфянике Филиппи (греческая Македония) содержания Nb составляют 3.9–19.8 г/т золы [584, р. 1479] при средней зольности 34.3 %, что дает в среднем 10.5 г/т золы Nb³⁷.

³⁷ Наши расчеты.

3.7.2. ОЦЕНКИ УГОЛЬНЫХ КЛАРКОВ

Ввиду малочисленности выборок, в 1985 г. кларки Nb в углях были нами определены с 50 %-ными погрешностями. Для бурых и каменных углей они составляли 1 ± 0.4 и 1.8 ± 0.9 , а для зол – 5 ± 4 и 12 ± 6 г/т соответственно.

Согласно оценкам В. Боушки и И. Пешека [374], кларк Nb (среднее геометрическое по 1991 анализу) для бурых углей мира составляет 4.2 г/т, а для миоценовых лигнитов Северо-Богемского бассейна (32 анализа) – 12.1 г/т. По оценкам Д. Свейна [768, р. 140], интервал средних содержаний Nb в углях составляет для большинства месторождений 1–20 г/т. Фоновое содержание ниобия в углях бывшего СССР В.Р. Клер оценивал цифрой 1.2 г/т, локально-высокое – 20–200 [117, с. 68]. По данным 20 анализов ближе не охарактеризованных китайских углей, фоновые содержания Nb находятся в интервале от 1 до 84 г/т при среднем арифметическом 17 [557, р. 45]. Как видим, эта оценка на целый порядок выше оценки В.Р. Клера. Такие сильные расхождения всегда указывают на дефицит достоверных данных.

3.7.3. НОВЫЕ ОЦЕНКИ

Новый расчет кларков Nb, выполненный М.П. Кетрис в 2004 г., показал, что подключение к оценке большого количества новых анализов по ранее слабо изученным (или вовсе не изученным) углям привело к следующим результатам (рис. 31):

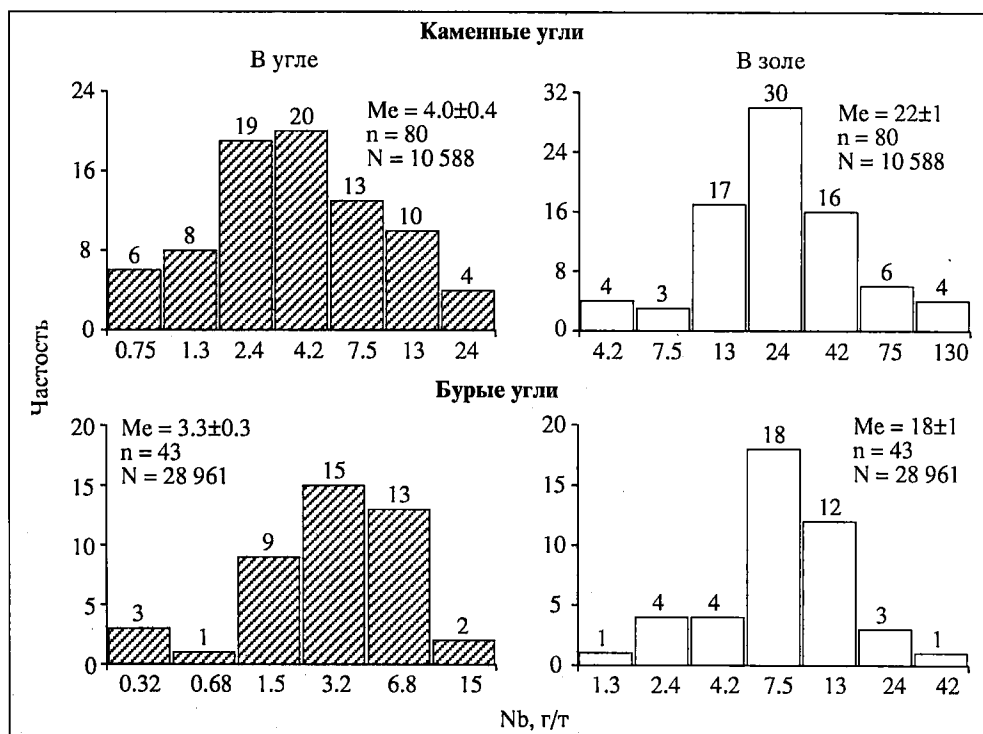


Рис. 31. Частотное распределение Nb в углях мира.
N – число анализов, n – число выборок, Me – медианное содержание

бурые угли (43 выборки, около 29 тыс. анализов): 3.3 ± 0.3 (уголь) и 18 ± 1 (зола);

каменные угли (80 выборок, около 10.6 тыс. анализов): 4.0 ± 0.4 (уголь) и 22 ± 1 (зола).

Таким образом, кларк Nb в бурых углях увеличился втрое ($1.0 \pm 0.4 \Rightarrow \Rightarrow 3.3 \pm 0.2$ г/т), а в каменных – более чем вдвое ($1.8 \pm 0.9 \Rightarrow 4.0 \pm 0.4$ г/т). Сильно повысился и средний зольный кларк ($8 \Rightarrow 20$ г/т). Судя по этим данным, между бурыми и каменными углями нет систематического различия по содержаниям ниобия.

Коэффициент углефилльности

Принимая кларк Nb в осадочных породах 7.6 г/т [68] и общий зольный кларк 20 г/т, получим значение зольного КК Nb (коэффициента углефилльности), равное $20/7.6 = 2.5$. Таким образом, на уровне мировых угольных кларков ниобий аттестуется как умеренно углефилльный или даже углефилльный элемент. Среднее содержание Nb в золах карбоновых и пермских углей Минусинского бассейна (333 анализа) составляет 44.5, а во вмещающих породах (116 анализов) – 13.4 г/т [9]. Расчет регионального коэффициента углефилльности дает значение 3.3. Таким образом, Nb для минусинских углей еще более углефиллен, чем в среднем для углей мира.

3.7.4. НИОБИЕНОСНЫЕ УГЛИ

На кларковом фоне выделяются угли с повышенными содержаниями ниобия.

Россия: разные угли

Согласно российскому нормативу 1996 г., в качестве «минимального содержания, определяющего возможную промышленную значимость товарных энергетических углей», принято содержание Nb 10 г/т угля и 50 г/т золы [89, с. 14]. Однако согласно новой оценке [245] угли представляют промышленный интерес только при содержании Nb не ниже 300 г/т золы.

Кизеловский бассейн: визейские каменные угли. В углистых песчаниках, вмещающих полутораметровый (неназванный) угольный пласт, методом ICP-MS была зафиксирована аномалия Nb – 30 г/т [271].

Восточный склон Урала: юрские бурые угли. Как отмечает А.Н. Сухоруков, в углях Ивдельско-Тагильской зоны отмечены «повышенные концентрации» Nb, до 10 г/т [262, с. 408], но дополнительной информации не приведено.

Таймырский бассейн: пермские метаантрациты. Средние содержания Nb в метаантрацитах несколько повышены и составляют 4.4 г/т (максимальные до 20.0 г/т). В угольных графитах также отмечали Nb – 3.9 и 7 г/т соответственно [58, с. 214–215].

Минусинский бассейн: карбоновые и пермские каменные угли. По данным 333 анализов средние содержания Nb (г/т) в двух месторождениях карбоновых и пермских каменных углей несколько повышены и составляют 6.8 (Изыхское, $n = 103$) и 5.8 (Черногорское, $n = 173$). Наибольшая аномалия составляет 90 г/т или 580 г/т в пересчете на золу, она зафиксирована в пласте XXX Изыхского месторождения [9].

Иркутский бассейн: юрские бурые угли. В монографии «Угольная база России» [278, с. 391] приведено «среднее содержание Nb» в золе юрских бурых углей Азейского месторождения, составляющее 125 г/т.

Несмотря на явную аномальность данной цифры (вызывающей большое сомнение) она никак не комментируется.

Южноякутский бассейн: юрские каменные угли. Обогащены ниобием и южно-якутские угли, в особенности угольные включения, содержащие в среднем 150 г/т Nb в золе [183].

Кузбасс: пермские каменные угли. В углях Кузбасса [251] накопление Nb на уровне 30–50 г/т угля и 180–360 г/т золы установлено не только в контактовых зонах, но и в пластах мощностью 7–9 м. Максимальное содержание Nb в ниобиеносном двухметровом пласте на шахте им. Шевякова установлено в углистом алевролите толщиной 7 см и зольностью 83.5 % – 250 г/т угля. Напомним, что в этом же прослое были обнаружены аномальные содержания Zr и Hf. Аномалии Nb в углях коррелируются также накоплениями Ta, La, Y.

Приморье: палеогеновые и меловые бурые угли. Согласно В.В. Середину [251], ниобиеносные угли представлены эоценовыми бурыми углями Чернокаменского грабена и нижнемеловыми – Партизанского бассейна. В тех и других высокие содержания Nb, достигающие 60 г/т угля и 1030 г/т золы, приурочены к контактовым пачкам (10–15 см) углей возле конгломератов, кислых туфов (бурые угли) или песчаников (каменные угли). В угольных включениях Партизанского бассейна содержания Nb достигают 80 г/т угля и 900 г/т золы. Накопления Nb в дальневосточных углях коррелируются с накоплениями Ge, Zr, W, Y.

Норвегия (Шпицберген): визейские каменные угли

В золах этих углей содержится в среднем 190 г/т Nb [182].

Венгрия: юрские каменные угли

В золах углей бассейна Мечек средние содержания Nb по месторождениям составляют 108–224 г/т золы [413].

Польша: неогеновые бурые угли

Два мощных (Нижний – до 90, Верхний – до 22 м) миоценовых пласта Житавского бассейна обогащены ниобием – свыше 200 г/т в золе [591].

Китай: верхнепермские каменные угли

В сернистых углях автономного региона Guangxi в южном Китае, по четырем пластам (4 пластовых и 11 секционных проб) из четырех действующих шахт среднее содержание Nb составляет 50 г/т. Максимальное содержание – 126 г/т и 689 г/т в пересчете на золу³⁸ – отмечено в шахте Lilihuangling, в пласте № 4-нижнем мощностью 2.0 м, в его верхней секции длиной 1.1 м, с зольностью 18.3 % и $S_{\text{общ}}$ 7.4 % [832]. На месторождении Zhijin (запад китайской провинции Гуйчжоу) пласт каменного угля № 9 мощностью 0.91 м со средней зольностью 35.02 % был охарактеризован 15 среднепластовыми борздовыми пробами, выявившими аномалию Nb – в среднем 18 г/т [415].

Индия: палеогеновые угли

В СВ Индии (штат Ассам) по нескольким пробам олигоценовых суббитуминозных углей месторождения Dilli-Jeuroge из пластов III, IV VI определен Nb в среднем 150–450 г/т золы. Мощность этих пластов 0.9–1.8 м, зольность 2.6–24.2 % [671].

США: карбоновые каменные угли

В маломощном пласте Амос (СЗ Кентукки, Иллинойский бассейн) фоновое содержание Nb по данным девяти анализов не превышает 3 г/т.

³⁸ Наш пересчет.

Однако вследствие весьма низкой зольности угля пересчет на золу дает повышенные содержания Nb в диапазоне 30–66 г/т. Максимальное содержание зафиксировано в припочвенной секции длиной 8.2 см, с зольностью 1.50 % [554, р. 40].

3.7.5. УГОЛЬНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ

В среднем по четырем выборкам (540 анализов) золы угольных включений содержат 50 ± 23 г/т Nb [311, с. 106], что более чем вдвое выше зольного кларка для углей в пластах. Например, в Партизанском (Сучанском) угольном бассейне отмечено накопление ниобия в угольных включениях. Так, во включениях, залегающем выше кровли альбского пласта m_{17} , обнаружено 80 г/т Nb (900 г/т золы!), причем он сопровождается также цирконием (до 360 г/т угля!) [237, с. 83].

В золе лигнитизированной древесины, захороненной в плиоценовых галечниках вскрыши Павловского бурогоугольного месторождения в Приморье, в среднем по анализам 12 образцов определено 9.6 г/т Nb. Тем не менее в числе минеральных и микроминеральных фаз отмечена и ниобийсодержащая, это, по-видимому, какой-то сложный хлорид с Nb, W и Cr [254].

3.7.6. ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ

Накопление ниобия в золах некоторых углей указывает на возможность присутствия в углях фракции сорбированного ниобия ($Nb_{\text{сорб}}$), в форме $Nb_{\text{орг}}$ или $Nb_{\text{мин}}$, а факты корреляции Nb с зольностью или накопление в тяжелых фракциях углей – на присутствие (и часто доминирование) кластогенной фракции ($Nb_{\text{класт}}$) в минеральной форме – либо в акцессорных минералах, либо в глинистом веществе.

Соотношение виртуальных фракций или модальных форм

Имеющиеся данные показывают, что соотношение виртуальных (генетических) фракций ниобия – кластогенной ($Nb_{\text{класт}}$) и сорбционной ($Nb_{\text{сорб}}$), или модальных форм нахождения – минеральной ($Nb_{\text{мин}}$) и органической ($Nb_{\text{орг}}$) для разных углей неодинаково.

Например фракционирование пермских углей Черногорского месторождения (Минусинский бассейн, Россия) показало некоторое увеличение содержаний Nb от легких фракций к тяжелым ($2 \rightarrow 4$ г/т) при одновременном снижении его содержаний в золах фракций от 90–100 до 20–30 г/т [335, с. 189–190]. Такое распределение может отвечать комбинационной модели Рязанова–Юдовича (см. [227, 309, с. 101; 324, с. 190]). Это может быть смещение сорбционного носителя с терригенным разбавителем при изменении состава либо первого, либо второго по мере роста зольности.

По оценке чешских исследователей [600], доля формы $Nb_{\text{орг}}$, определенная расчетным путем по анализам плотностных фракций двух ближе не охарактеризованных углей, составляет, % от валового содержания в угле:

| | |
|--|-----------------------------|
| Бурый уголь Северо-Чешского бассейна | 23, |
| Каменный уголь Верхнесилезского бассейна | 89 (максимально возможная). |

В плотностных фракциях двух астурийских каменных углей (СВ Испании), отличающихся только степенью метаморфизма, Nb несколько обогащает золу легких фракций [710, р. 373–374], что может указывать на некоторую добавку виртуальной фракции Nb_{сorb}.

По данным индийских геологов [495, р. 272], изучавших отдельные литотипы из пяти пермских и одного третичного угля, содержания в них ниобия колеблются в широком диапазоне от 1.5 до 45.1 г/т. При этом в зольных нижнепермских углях Гиридах ниобий накапливается в дюрене (45.1 г/т) по сравнению с витреном (13.8), еще резче обогащен высокозольный дюрэн третичного угля Бараголай (33.8 против 1.5 г/т). Обратная, хотя и менее контрастная картина в нижнепермском угле Джария (23.1 в витрене против 16.6 г/т в дюрене) и в верхнепермском угле Раниганж (13.1 против 8.6 г/т). Таким образом, соотношение форм Nb_{тер} и Nb_{сorb} в индийских углях подвержено колебаниям, и, по-видимому, зависит от зольности.

Сорбционная фракция и органическая форма

Распределение Nb по фракциям ниобиеносного кузнецкого угля показало концентрацию его в легких ($< 1.3 \text{ г/см}^3$) и средних ($1.5\text{--}1.6 \text{ г/см}^3$) фракциях и с зольностью 3.2 и около 20 % соответственно: 236 и 430 г/т угля. При пересчете содержание Nb в легкой фракции достигает 7380 г/т золы! [251, с. 636].

В мощном пласте неогеновых сернистых лигнитов Центральной Анатолии (Турция, р-н Бейпазари) установлена корреляция Nb–ОВ, что указывает на доминирование формы Nb_{орг} [716].

В окварцованном верхнепермском антраците пласта № 30 на месторождении Zhijin в южно-китайской провинции Guizhou, по данным анализов 19 среднепластовых бороздовых проб, среднее содержание Nb составляет 4.8 г/т или около 30 г/т в пересчете на золу³⁹ ($A^d = 15.84 \%$ [416]). Данные 6-ступенчатого выщелачивания по методике Геологической службы США [692] дали следующие концентрации форм ниобия: Nb_{орг} – 3.8 г/т, Nb_{сил} – 0.4 г/т. Прямой анализ выделенного из угля концентрата жильного кварца показал 0.1 г/т ниобия. Таким образом, 66 % всего ниобия приходится на форму Nb_{орг}.

В трех образцах энергетических углей Австралии и США⁴⁰ было количественно оценено фазовое распределение ниобия между ОВ и МВ, а также по минералам МВ [715]. В двух углях доминирует Nb_{орг} (83–98 %) и в одном (Иллинойском) – минеральная форма ниобия (79 %).

Кластогенная фракция и минеральная форма

В хвостах углеобогащения на ОФ «Бельковская» в Подмосковном угольном бассейне отмечались аномальные концентрации ниобия на уровне 25–32 г/т [185, с. 121], что указывает на доминирование минеральной формы ниобия.

Статистическая обработка анализов 24 проб типовых углей, представляющих основные бассейны Великобритании, показала, что главным носителем ниобия является иллит [757].

По 16 анализам среднекарбоновых (12) и нижнепермских (4) углей, пород почвы, кровли и партингов (4 обр.) из карьера Antaibao (провинция Шаньси в

³⁹ Наш пересчет.

⁴⁰ Подробнее об этих углях см. разд. 1.1. «Литий», с. 17–18.

Китае), содержание Nb составляет от < 5 г/т (пороговая чувствительность анализа) до 25 г/т (почва карбонового пласта 5 и партинг карбонового пласта 11). Сильная позитивная корреляция Nb с зольностью и с Si указывает на доминирование формы Nb_{мин} [635, р. 56, 59], вероятно, в составе иллита.

С появлением микрозондовых анализов стали проявляться возможные минеральные формы Nb в углях. Так, Р. Финкельман, изучавший Аппалачские угли, обнаружил тесную корреляцию Nb с Zr ($Zr/Nb \sim 10$). Он объясняет ее не общностью форм нахождения (таковая отсутствует), а корреляцией количества минеральных носителей Nb (рутил) и Zr (циркон) [471, р. 186].

В ниобиеносных углях Кузбасса основными концентраторами и носителями Nb являются пироклор и танталит [6], а на Ванчинском эоценовом углепроявлении в Приморье установлен фергюсонит – оксид ниобия и иттрия [245, с. 486].

3.7.7. ФАКТОРЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Содержание ниобия в углях из одного пласта зависит от зольности угля и положения пробы в колонке пласта.

Зольность

По 69 пробам, отобранным по простиранию пласта олигоценовых лигнитов (бассейн Bovey, Южная Англия) в профиле длиной ~ 200 м, Nb показал сильную позитивную корреляцию с зольностью: $r(Nb - A^d) = 0.96$ [653].

При среднем содержании Nb в турецких нижнеэоценовых углях бассейна Соргун 3.4 г/т ($A^d \sim 18\%$), содержания Nb отчетливо нарастают по мере роста зольности, г/т: $1.1 (A^d = 5.2) \Rightarrow 1.7 (A^d \sim 10.5) \Rightarrow 5.7 (A^d \sim 30)$ [589], что в данном случае связано с доминированием формы Nb_{мин}.

В юрских суббитуминозных углях месторождения Division Mountain (Юкон, Канада), в ряду нарастания средней зольности ($A^d, \%$) «уголь 19.1 \Rightarrow углистые породы 46.4 \Rightarrow партинги 84.8» содержания Nb нарастают [356, р. 30], г/т: $8 (2-19) \rightarrow 19 (4-33) \rightarrow 28 (15-47)$. Очевидно, этот быстрый рост обусловлен доминированием минеральной формы ниобия.

В трех образцах энергетических углей Австралии и США было изучено распределение Nb по шести плотностным фракциям (рис. 32)⁴¹. Как видно, везде по мере роста зольности фракций наблюдается картина, типичная для углефильных элементов: рост содержаний Nb в угле (с промежуточным максимумом) и убывание – в золе. Осложнение монотонных зависимостей в тяжелых фракциях не очень понятно.

По 33 пробам из восьми шахт по пласту Beaumont в Южном Нортумберленде, Англия, содержания Nb составляют 11–141 г/т, в среднем 42 г/т золы. Довольно отчетливая негативная корреляция Nb–LTA ($r = -0.48$) указывает на доминирование в угле формы Nb_{орг}. Предполагается, что комплексы Nb–ОВ могли сформироваться уже на торфяной стадии углеобразования [346].

Положение угля в колонке пласта

На Кангаласском месторождении Ленского бассейна содержания Nb от 11 до 51 г/т золы, в среднем – 18. Максимальное содержание установлено в угле прикровлевой секции одного из пластов ($A^d = 9.6\%$) [264].

⁴¹ Подробнее об этих фракциях см. разд. 1.1. «Литий», с. 17–18.

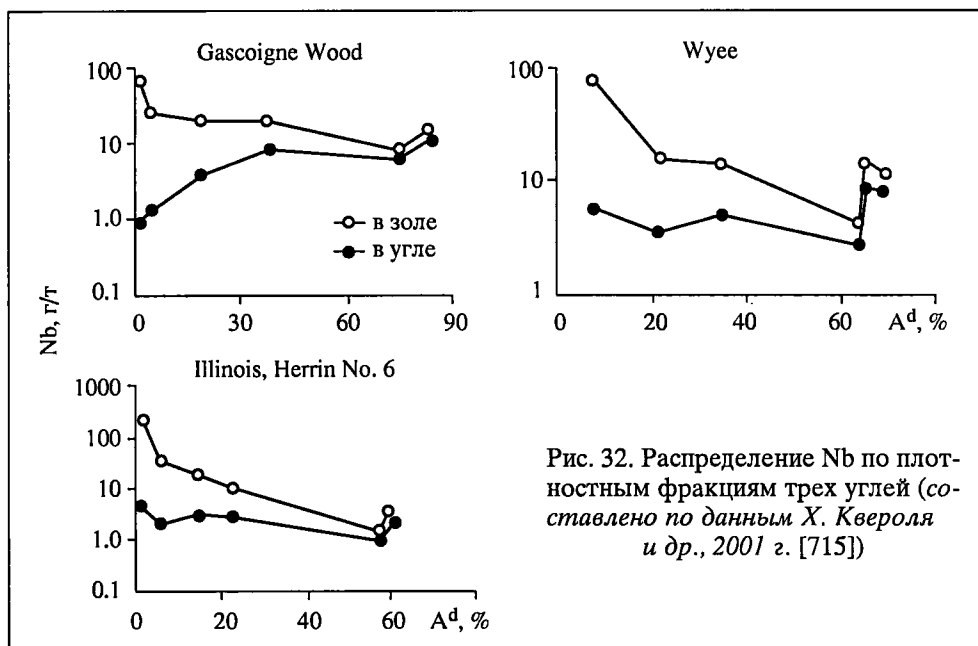


Рис. 32. Распределение Nb по плотностным фракциям трех углей (составлено по данным Х. Квероля и др., 2001 г. [715])

Целый ряд «контактowych» аномалий ниобия выявлен в карбоновых каменных углях штатов Кентукки и Индиана.

Так, в пласте Dean, ЮВ Кентукки, содержится Nb в среднем 17.8 г/т золы. Наибольшее содержание отмечено в припочвенной пачке с относительно повышенной зольностью (11.48 %), несущей Nb 50.6 г/т золы [644]. Поскольку такое накопление явно непропорционально зольности, можно думать, что здесь проявился специфически «контактowy» постседиментационный эффект. Кроме того, как и для большинства припочвенных угольных пачек, нельзя исключить вклад и первичной биогенной фракции Nb_{био}, за счет накопления Nb растениями-углеобразователями.

В пласте сернистого угля Springfield ($S_{\text{tot}} = 5.45\%$, $A^d = 12.91\%$) в Индиане средневзвешенное содержание Nb составляет 9 г/т золы. И здесь максимум зафиксирован в припочвенной пачке – 14 г/т золы [652]. В золе другого пласта – Danville Coal Member при среднем содержании Nb 18.8 г/т, максимальное зафиксировано в прикровлевой пачке (0–15 см от кровли, $A^d = 20.05\%$) – 33.6 г/т [652]. Несмотря на повышенную зольность прикровлевой секции, накопление в ней Nb несомненно связано с формой Nb_{орг}, потому что в золе легкой фракции ($d \sim 1.55 \text{ г/см}^3$), выделенной из угля этой пачки, содержание Nb максимально – 70.1 г/т. Эти данные позволяют считать, что здесь проявился специфический контактовый эффект.

В верхнемеловом угольном пласте С (формация Mancos Shale, штат Юта) обнаружено заметное накопление Nb в приконтактowych пачках, прилегающих к почве и кровле пласта ($A^d = 9.8\%$, $n = 17$) и к прослоям тонштейнов ($A^d = 9.4\%$, $n = 16$). Если в центральных пачках пласта средние содержания Nb составляют 21–31 г/т золы, то здесь 40 и 57 г/т соответственно [412].

3.7.8. ВОПРОСЫ ГЕНЕЗИСА

Аномальное накопление ниобия в углях может быть син- или эпигенетическим. Первое контролировалось составом петрофонда или пирокластики, второе – воздействием термальных металлоносных растворов.

Влияние петрофонда

Несмотря на скудость имеющихся данных, бросается в глаза, что ниобием обогащены угли, находящиеся в парагенезисе с корами выветривания, в субстрате которых могли быть породы с повышенным кларком Nb (пегматиты, щелочные гранитоиды, карбонатиты). Таковы угли Подмосковского бассейна, южной части Кузбасса и Южного Тимана в России, а также, по-видимому, венгерские и шпицбергенские. Во всяком случае на Тимане источник Nb в углях более или менее очевиден – это щелочные метасоматиты в рифейском фундаменте с развитыми по ним ниобиеносными корами выветривания [151]. Накопление Nb в миоценовых бурых углях Житавского бассейна Польши можно связывать с сингенетичным размывом мощной КВ по фундаменту, сложенному метаморфическими и магматическими породами Судет и Рудных гор [591].

Синхронный вулканизм

Обогащение пермских углей провинции Гуйчжоу в Китае можно связывать⁴² с присутствием в угле значительного количества пирокластики, формирующей несколько морфотипов частиц с той или иной примесью угольного ОВ [416].

В пяти вертикальных профилях по карбоновому пласту Fire Clay (Восточный Кентукки) содержание Nb в золе секционных проб составляет 8–44 г/т. Аномальные значения зафиксированы в контактных секциях, г/т: прикровлевой 89, под тонштейном 76–150 и над ним 54–88. [552]. По аналогии с выводами, сделанными для Zr, Hf, U, Th, REE, можно думать, что источником Nb в аномальных пробах послужила кислая пирокластика – соседний тонштейн.

Выше уже отмечалось различие содержания ниобия в контактовых пачках верхнемелового угольного пласта С (формация Mancos Shale, штат Юта) [412], г/т:

| | |
|------------------------------|----|
| Пачки у почвы и кровли | 40 |
| Пачки около тонштейнов | 57 |

Поскольку зольность обоих типов приконтактных углей почти одинакова, различие между ними следует отнести за счет пеплового материала. Более того – поскольку содержание Nb в тонштейновых партингах составляет только 16 г/т, указанное различие обязано вкладу Nb_{орг}. Очевидно, что Nb выщелачивался из партингов и связывался прилегающим торфяным (или уже буроугольным?) ОВ.

Гидротермальная минерализация

Другим (син- или эпигенетическим) механизмом формирования ниобиеносных углей могло быть поступление в углеобразующие торфяники или

⁴² Хотя сами китайские исследователи не называют Nb в числе аномальных элементов (список которых включает только Mo, Cu, U, Zn и Zr) [416].

бурые угли богатых ниобием термальных углекислых вод – во впадинах с субсинхронным вулканизмом или гидротермальной проработкой угленосной толщи, как это описано В.В. Серединым для эоценовых бурых углей Чернокаменского грабена на Дальнем Востоке России [251].

3.7.9. ПОВЕДЕНИЕ Nb ПРИ СЖИГАНИИ УГЛЕЙ

Мы располагаем ограниченными данными о распределении Nb в зольных отходах от сжигания углей на ТЭС России [12, с. 142], Турции [586, 587, 691] и США [339, р. 24, 34; 496, 644, 752, 652]. Судя по этим данным, ниобий при сжигании почти не фракционируется.

Например, в технологической цепочке энергоблока № 3, где сжигают малозольные и низкосернистые угли центральных Аппалачей ($A^d = 9.1\%$, $S = 0.72\%$), Nb распределен [339, р. 24, 34] следующим образом, г/т:

32 (зола исходного угля) → 35 (золашлаки – bottom ash) → 42 (грубая фракция уносов) → 43 (тонкая фракция уносов).

Хотя накопление Nb в уносах как будто имеет место, но оно весьма незначительно. Если усреднить данные о содержаниях Nb в зольных отходах сжигания карбонового угля пласта Dean, ЮВ Кентукки [644], получим следующую картину, г/т:

26 (зола исходного угля) ⇒ 25 (золашлаки) ⇒ 32 (экономайзер) ⇒ ⇒ 30 (уносы, уловленные в двухрядной серии из восьми механических сепараторов) ⇒ 39 (уносы, уловленные в трехрядной серии из шести электрофилтров).

С учетом ошибок анализа и неточностей других оценок, в данном случае Nb, по-видимому, не фракционируется в зольных отходах.

3.7.10. КРАТКИЕ ВЫВОДЫ

Геохимия Nb в углях изучена еще слабо вследствие недостаточной чувствительности применявшихся ранее массовых методов анализа. Предварительные оценки кларка Nb в углях составляют 3–4 г/т, а в золах 18–22 г/т. По этим данным Nb является углефильным элементом.

Известны и более высокие концентрации Nb в некоторых углях, при формировании которых могли размываться ниобиеносные коры выветривания, захороняться ниобиеносная пирокластика или разгружаться в торфяные (или буроугольные) пласты углекислые термальные воды, обогащенные Nb (а также Zr, Ge, W, TR).

При сжигании углей не происходит заметного фракционирования ниобия в зольных отходах.

3.8. ТАНТАЛ

Тантал является геохимическим аналогом ниобия, но с кларком на порядок более низким. Тем не менее вследствие внедрения в практику ИНАА в настоящее время данных по танталу получено больше, чем по ниобию, так как этим методом Ta определяется, а Nb – нет.

Долгое время из работы в работу кочевало единственное определение К. Ранкамы – 0.057 г/т в каком-то «газовом угле». В настоящее время известны определения Ta в углях Австралии [386, 464], Бразилии [359], Болгарии [88, 613], Канады [513, 514, 516, 523, 580], Китая

[398, 765], Нигерии [529], Пакистана [397], России [6, 251], Турции [348], США [500, 541], Чехии [374], Швейцарии [564], Южной Африки [832] и некоторых других стран.

3.8.1. ОСОБЕННОСТИ ГЕОХИМИИ ТАНТАЛА В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА

Данных о гипергенной геохимии Та практически нет. В конденсатах гейзеров Исландии находили до $5.6 \cdot 10^{-4}$ мг/кг Та [18]. В торфах греческого месторождения Филиппи (Восточная Македония) установлено присутствие Та (0.1–0.9 г/т золы) [584, р. 1479], причем доминирует форма Та_{орг} [404].

В дренажной системе около мощной ТЭС Savanna River Project (Южная Каролина, США) в течение года изучалось распределение Та на пути от золохранилища к соседнему болоту, куда по отводному каналу поступала зольная пульпа. Были получены следующие ряды концентраций Та, г/т: вода 0.04 → осадок 1.0 → водные растения 0.3 → беспозвоночные 0.7 → рыбы 0.1. Таким образом, биота поглощает Та из воды [400].

3.8.2. ОЦЕНКИ УГОЛЬНЫХ КЛАРКОВ

Единственная работа, специально посвященная геохимии Та в углях, выполнена Гр. Ескенази, сделавшей нейтронно-активационные определения (с порогом определения около 0.05 г/т) в 275 образцах из 12 угольных месторождений Болгарии [446]. Среднее содержание Та в болгарских углях составило 0.25 г/т угля (0.07–0.66) и 1–2 г/т золы (0.28–3.7). Другие оценки средних содержаний Та более или менее согласуются с этими цифрами.

Так, фоновое содержание тантала в углях бывшего СССР В.Р. Клер оценивал цифрой 0.2 (?) г/т (что означает «прогнозируемое содержание» [117, с. 68]). В двух каменных углях ФРГ, сжигаемых на ТЭС, определено 0.09 и 0.24 г/т Та [503]. Среднее содержание Та в углях США оценивают в 0.2 г/т [470]. Среднее геометрическое содержание Та в 136 китайских углях составляет 0.62 (0.04–14.1) г/т [723]. По данным 399 анализов ближе не охарактеризованных китайских углей, фоновые содержания Та находятся в интервале от 0.2 до 1 г/т при среднем арифметическом 0.6 [557, р. 45]. Согласно новейшим оценкам В. Боушки и И. Пешека [374], кларк Та (среднее геометрическое по 851 анализу) для бурых углей мира составляет 1.2 г/т, а для миоценовых лигнитов Северо-Богемского бассейна (56 анализов) – 0.8.

В 2000 г. томские геохимики [6] заново оценили кларк Та, учтя последние данные, полученные методом ИНАА для углей США, Канады, Турции, Швейцарии и Кузбасса. Они получили модальное, медианное и среднее арифметическое содержания Та соответственно 0.2–0.3, 0.33 и 0.32 г/т угля. Для Кузбасса по выборке 504 проб со средней зольностью 14 % среднее содержание Та составляет 0.30 г/т при колебаниях средних по девяти свитам угленосного разреза от < 0.05 до 0.98.

На основании известных к концу 1980-х гг. данных Д. Свейн заключил, что дисперсия содержаний Та в большинстве углей невелика, аномалий нет, общий размах примерно 0.1–1 г/т, а вероятное среднее – около 0.3 [768, р. 156].

3.8.3. НОВЫЕ ОЦЕНКИ

Новый расчет кларков Та, выполненный М.П. Кетрис в 2005 г., показал, что подключение к оценке новых анализов по ранее слабо изученным (или вовсе не изученным) углям привело к следующим результатам:

бурые угли (33 выборки, около 1.6 тыс. анализов): 0.26 ± 0.03 г/т (уголь) и 1.4 ± 0.1 г/т (зола);

каменные угли (65 выборок, около 8.2 тыс. анализов): 0.30 ± 0.02 г/т (уголь) и 2.0 ± 0.1 г/т (зола).

Таким образом, по содержанию Та каменные и бурые угли не различаются. Однако, если вид частотного графика для каменных углей близок к логнормальному, то для бурых углей он пока что совершенно неправильный, без ясной моды и лево-асимметричный. Это значит, что оценка кларка Та в бурых углях по мере накопления данных скорее всего изменится (вероятно, в большую сторону).

Коэффициент углефилльности

Принимая кларк Та в осадочных породах 1.0 г/т [68] и общий зольный кларк 1.7 г/т, получим значение зольного КК Та (коэффициента углефилльности), равное $1.7/1.0 = 1$. Таким образом, на уровне мировых угольных кларков Та аттестуется как умеренно-углефилльный или даже неуглефилльный элемент.

Для углей Средней Сибири получены оценки региональной углефилльности Та. При средних содержаниях Та в золе кузнецких углей 2.1 г/т и в угле-вещающих породах 1.45 г/т, зольный КК Та (коэффициент углефилльности) получается около 1.5 [6]. Среднее содержание Та в золах карбоновых и пермских углей Минусинского бассейна (333 анализа) составляет 1.9 г/т, а во вещающих породах (116 анализов) – 0.94 г/т [9]. Расчет коэффициента углефилльности дает значение ~ 2. Таким образом, Та для Минусинских углей – умеренно углефилльный элемент, причем менее углефилльный, нежели ниобий (с его коэффициентом 3.3), г/т:

| | Nb | Ta | Nb/Ta |
|--------------|------|------|-------|
| Породы | 13.4 | 0.94 | 14.2 |
| Угли | 7.7 | 0.33 | 23.3 |

3.8.4. НЕКОТОРЫЕ ТАНТАЛОНОСНЫЕ УГЛИ

Повышенные содержания Та известны в углях России, Болгарии, США и некоторых других стран – в общем, в тех же самых углях, которые отличаются повышенными содержаниями ниобия.

Россия: разные угли

Согласно российскому нормативу 1996 г., в качестве «минимального содержания, определяющего возможную промышленную значимость товарных энергетических углей» принято содержание Та 1 г/т угля и 5 г/т золы [89, с. 14]. Эти нормы, всего в 3–4 раза превышающие кларк Та в углях, представляются явно заниженными.

Подмосковный бассейн: визейские бурые угли. В хвостах углеобогащения на ОФ «Прогресс», «Владимирская», «Кимовская» в Подмосковном угольном бассейне отмечались аномальные концентрации тантала до 100 г/т (?) [185, с. 121]. Однако достоверность таких оценок вызывает большое сомнение.

Кизеловский бассейн: визейские каменные угли. В углистых песчаниках, вмещающих полутораметровый (неназванный) угольный пласт, методом ICP-MS была зафиксирована небольшая аномалия Ta – 2.8 г/т [271].

Кузбасс: пермские каменные угли. При фоновом содержании Ta на уровне мирового кларка (0.2–0.3 г/т), здесь обнаружены аномальные концентрации Ta на Ольжерасском месторождении в пласте XI мощностью 1.9–2.5 м [6, 251]. Танталоносным оказался уже неоднократно упомянутый в других очерках прослой углистых песчаников и алевролитов мощностью 0.10–0.13 м, расположенный в 0.3–0.5 м от кровли пласта и прослеженный по простиранию более чем на 5 км. Среднее содержание Ta в этом прослое составляет 42 г/т при максимальном 71 (тогда как в расчете на весь пласт среднее содержание Ta составляет всего 0.8 г/т угля и 4.9 г/т золы). Характерно, что содержания Ta в данном прослое более чем на порядок выше, чем в углевмещающих породах (2.9 г/т). Аномалии Ta сочетаются с мощными накоплениями Nb, Be, Sn, Zr, U, Th, Hg, TR⁴³. Минеральной формой Ta является пироксид и танталит. По существу это кондиционная руда на тантал, оцененные здесь ресурсы тантала составляют не менее 100 т.

Минусинский бассейн: карбоновые и пермские каменные угли. По данным 333 анализов средние содержания Ta в трех угольных месторождениях околокларковые или несколько повышены и составляют 0.12 г/т (Бейское, n = 57), 0.54 г/т (Изыхское, n = 103) и 0.26 г/т (Черногорское, n = 173). Наибольшая аномалия Ta составляет 46.2 г/т, она зафиксирована в пласте Безымянный-II на Черногорском месторождении [9].

Таджикистан: юрские антрациты

В малозольных ($A^d = 3.2\%$) антрацитах Назар-Айлоцкого месторождения установлена заметная концентрация Ta – в среднем по восьми пробам 18 г/т и максимально до 32 г/т золы [46].

Китай: верхнепермские каменные угли

В сернистых углях автономного региона Guangxi в южном Китае, по четырем пластам (4 пластовых и 11 секционных проб) из четырех действующих шахт среднее содержание Ta повышено и составляет 6 г/т. Максимальное содержание – 15 г/т и 34 г/т в пересчете на золу⁴⁴ – отмечено в шахте Dong, в пласте № 4 мощностью 0.9 м, в его верхней секции длиной 0.3 м, с зольностью 43.6 % и $S_{\text{общ}} = 6.7\%$ [832]. Здесь в золе повышено содержание MgO (3.3 % на фоне 0.7–2.6 в остальных пробах).

3.8.5. УГОЛЬНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ

Гр. Ескенази впервые удалось показать относительное накопление Ta в болгарских угольных включениях. В олигоценовой витреновой линзе на месторождении Волче Поле содержание Ta составило 0.37 г/т угля и 8.3 г/т золы (абсолютный максимум для болгарских зол). Такое накопление Ta позволило сделать вывод: «...даже такой неподвижный элемент как Ta может обогащать золу витреновых линз относительно его

⁴³ Содержания указанных элементов достигают, г/т: 1953 (Zr), 223 (Nb), 165 (Y), 12 (Yb), 86 (Th), 32 (U), 181 (La), 308 (Ce), 20 (Be), 20 (Sn), 1 (Hg) [6, с. 64].

⁴⁴ Наш пересчет.

Таблица 72

Сравнение содержаний Та в волчепольских угольных включениях и в витрене из пластов, г/т

| Показатель | Включения с высоким содержанием Fe в золе (Fe = 43.7 %)* | Включения с низким содержанием Fe в золе (Fe = 6.1 %)** | Витрен из углей (Fe = 6.9 %) | 1:3 | 2:3 |
|--------------------|--|---|------------------------------|-----|-----|
| A ^d , % | 9.7 (7.8–10.4) | 4.8 (3.8–6.0) | 5.4 | | |
| Та в золе | 3.6 | 4.5 | 1.7 | | |
| Та в угле*** | 0.3 | 0.2 | 0.09 | 3.3 | 2.4 |

* Среднее по трем пробам из центральной части зональных включений.

** Среднее по трем пробам.

*** Пересчет с золы.

кларка в сланцах» [446, p. 143]⁴⁵. Интересно сравнить содержание Та в витренизированных древесных включениях и в витрене из пластов. По табличным данным, приведенным Гр. Ескенази [456], нами сравниваются сопоставимые по зольности включения в олигоценовых породах месторождения Волче Поле и в витрене из буроугольных пластов (табл. 72). Видно, что тантал сильно концентрируется во включениях по сравнению с пластовым витреном без существенной зависимости от состава золы включений.

В золе лигнитизированной древесины, захороненной в плиоценовых галечниках вскрыши Павловского буроугольного месторождения в Приморье в среднем по анализам 12 образцов определено 1.5 г/т Та, максимальное содержание составляет 14 г/т [254].

3.8.6. ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ

Пока мало что известно о формах нахождения Та в углях. Американские исследователи относят Та к минеральному веществу углей [471, 690], но в действительности в углях может присутствовать и сорбционная виртуальная фракция Та_{сорб} и, по-видимому, также модальная органическая форма Та_{орг}.

Соотношение виртуальных фракций или модальных форм

Имеющиеся данные показывают, что соотношение виртуальных (генетических) фракций тантала – кластогенной (Та_{класт}) и сорбционной (Та_{сорб}), или модальных форм нахождения – минеральной (Та_{мин}) и органической (Та_{орг}) неодинаково в разных углях.

Так, расчетное соотношение виртуальных фракций (Та_{сорб} и Та_{класт}) для Минусинских углей составляет примерно 1:1. Допускается присутствие в составе первой фракции микроминеральной формы тантала (и ниобия): «...При электронно-микроскопическом анализе низкзолной пробы угля (A^d = 3.88 %) пласта Двухаршинный установлены собственные минералы тантала. Предполагается, что вы-

⁴⁵ «Our data show that even an immobile element as Ta can be enriched in the ash of vitrain lenses relative to Clarke values for shales» [446, p. 143].

явленный минерал является сульфидом тантала. Кроме того, в углях установлены оксиды титана (ильменит, рутил, анатаз), циркон и другие минералы, которые могут быть концентраторами тантала и ниобия» [9, с. 134].

В большинстве болгарских углей [78] по мере роста зольности содержания Та (составляющие 0.1–0.3 г/т) нарастают: либо монотонно (Бургас, Елхово, Бобов Дол), либо с промежуточным максимумом в углях малой (Белоградчик, Г. Делчев) и средней (Марица-Восток) зольности. Особый тип распределения Та отмечен в двух месторождениях: абсолютный максимум в углях с зольностью ~ 70 % (Пирин) и ~ 50 % (Пчеларово). Однако принципиально важно, что есть несколько месторождений, в которых абсолютный максимум содержания Та в золе зафиксирован в малозольных углях (Пчеларово, Елхово, Марица-Восток). Это значит, что по крайней мере в этих углях присутствует (и даже преобладает) виртуальная фракция Та_{сorb}. В остальных болгарских углях, очевидно, доминирует виртуальная фракция Та_{класт}.

В окварцованном верхнепермском антраците пласта № 30 на месторождении Zhijin в южно-китайской провинции Guizhou, по данным анализов 19 среднепластовых бороздовых проб, среднее содержание Та составляет около 0.8 г/т или около 4.9 г/т в пересчете на золу⁴⁶ ($A^d = 15.84\%$ [416]). Данные 6-ступенчатого выщелачивания по методике Геологической службы США [692] дали следующие концентрации форм тантала: Та_{орг} – 0.8 г/т, Та_{сил} – 0.2 г/т. Прямой анализ выделенного из угля концентрата жильного кварца показал 0.3 г/т Та. Таким образом, около 84 % всего тантала приходится на форму Та_{орг}.

В трех образцах энергетических углей Австралии и США⁴⁷ комплексным методом было полуколичественно оценено фазовое распределение тантала между ОВ и МВ, а также по минералам МВ [715]. В двух углях соотношения минеральной и органической формы тантала соизмеримы (31:69 и 50:50) и в одном – резко доминирует минеральная форма (77:23), во всех случаях представленная танталом в составе глинистого вещества.

Оценки величины «organic affinity» тантала (доли формы Та_{орг} в валовом содержании его в углях) с помощью кривой обогатимости, сделанные для четырех рабочих пластов США [466, р. 37–40]⁴⁸ показали, что на долю Та_{орг} приходится 34–61 % от его валового содержания без какой-либо связи с их зольностью. Однако при наличии микроминеральных танталоносных фаз пелитовой размерности все это может оказаться артефактом.

Кластогенная фракция и минеральная форма

Статистическая обработка анализов 24 проб типовых углей, представляющих основные бассейны Великобритании, показала, что главным носителем Та является иллит [757].

Суббитуминозный испанский товарный уголь с зольностью 26.5 % содержит 0.4 г/т Та. Путем статистической обработки данных минералогических и химических анализов плотностных фракций было рассчитано, что Та на все 100 % входит в состав алюмосиликатов [714, р. 336].

⁴⁶ Наш пересчет.

⁴⁷ Подробнее об этих углях см. разд. 1.1. «Литий», с. 17–18.

⁴⁸ Подробнее об этих углях см. разд. 2.10. «Галлий», с. 233.

В семи профилях по пласту № 2 южно-африканского месторождения Witbank среднее содержание Ta составило 0.35–1.03 г/т. Тесная корреляция Ta с зольностью и относительное накопление в сланцевом партинге рассматривается как свидетельство доминирования формы Ta_{мин} (терригенное глинистое вещество) [833, р. 292].

Микроминеральная форма

В опытах по последовательному выщелачиванию десяти углей США была обнаружена инертность тантала. Полагают, что это может быть следствием присутствия его в особо стойкой минеральной форме – танталите (колумбите) [694, р. 123]. С помощью комбинированной техники SEM + EDS Р. Финкельман обнаружил присутствие Ta в микроминеральном включении из девонского угля Канады. Предположительно это минерал из группы колумбита-танталита. Выдержанность отношений Zr/Nb и Hf/Ta (последнее в среднем ~ 3.7) в пласте Вайнесбург указывает, как и для Nb, на корреляцию кластогенных носителей Ta (титановые минералы) и Zr, Hf (циркон) [471, р. 213].

В 12 витринитовых концентратах из каменных углей Востока США (9), Южного Йоркшира (2) и Сиднейского бассейна Австралии (1) содержание Ta изменяется в диапазоне от 0.02 г/т (пласт Cobb, Алабама) до 0.18 г/т (пласт Mammoth, Пенсильвания). Последнее значение в пересчете на золу ($A^d = 2.1\%$) составит 8.6 г/т. Вычисление отношения Ta «в концентрате/в угле» показывает преобладание формы Ta_{мин}. В углях Ta обычно позитивно коррелируется с каолинитом, в концентратах же – с Ti (каолинит или рутил?), а из элементов-примесей – с Cr, Ce, Hf, Sc, Th, W, TR (Sm, Eu, Tb) [640], т. е. в основном с элементами-гидролизатами. Как показали С. Палмер и Р. Филби, изучавшие каменный уголь штата Охайо (Powhatan), хотя содержания Ta в углях коррелируются с количеством глинистого вещества, в действительности он содержится в микроминеральной фазе пелитовой размерности – рутиле [690].

Изменение формы нахождения

Теоретически, содержания и формы нахождения Ta могли бы изменяться как в термальном эпигенезе углей, так и при их гипергенном изменении.

Катагенез (угольный метаморфизм)

В метаморфическом ряду углей Кузбасса отмечено парадоксальное распределение содержаний Ta (г/т) с минимумом в углях марки Д (0.14) и максимумами в углях КЖ (1.2) и в антрацитах (0.67). Очевидно, что это не имеет связи с метаморфизмом и объясняется другими причинами, в частности существенной разницей содержания Ta по свитам и районам [6].

Гипергенез

Выветривание угольных пластов Британской Колумбии (Канада)⁴⁹ сопровождается приростом зольности и содержаний тантала в трех пластах из четырех изученных [513, р. 23, 25], г/т:

0.06 → 0.28 (пласт 47), 0.31 → 0.49 (пласт 61), 0.17 → 0.54 (пласт 10).

⁴⁹ Подробнее об этих пластах см. разд. 1.5. «Стронций», с. 53.

3.8.7. ФАКТОРЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Невысокая в среднем углефильность тантала показывает, что наиболее сильным фактором должна быть величина зольности. Возможное влияние других факторов чаще всего маскируется влиянием зольности.

Зольность

Очевидно, что значительная доля валового Та должна приходиться на терригенную золу. Следствием этого будет позитивная корреляция содержаний Та с зольностью или с характерными терригенными золообразующими компонентами – линейная в случае доминирования минеральной формы Та, или нелинейная, если в угле присутствуют ощутимые количества аутигенной сорбционной фракции.

Так, для Кузбасса зависимость содержания Та в угле от зольности описывается линейным уравнением: $Ta \text{ (г/т)} = 0.113 + 0.0254 A^d$, а в золе содержания Та с ростом зольности изменяются слабо. Эти данные позволили оценить вклад виртуальных фракций $Ta_{\text{класт}}$ и $Ta_{\text{сорб}}$ как 0.7:0.3 [6].

Для юрских углей Шубаркольского месторождения Казахстана, содержащих в среднем по трем угольным горизонтам 0.03–0.09 г/т Та, установлена значимая позитивная корреляция в координатах «Та в угле – зольность» [22].

Изучение болгарских углей выявило два типа зависимостей содержаний Та в углях от их зольности [446].

1. Почти линейный рост содержаний и в угле и в золе по мере нарастания зольности. Очевидно, что носителем Та является терригенная зола, состав которой, однако, не остается одинаковым, а обогащается танталом по мере роста зольности (иначе бы содержание Та в золе не менялось!).

2) Нелинейный рост содержаний Та в угле, осложненный одним или двумя максимумами, в частности – на углистых породах. В золе же картина совсем иная: резкое падение содержаний Та от углей малозольных (A^d до 20 %) к среднезольным ($A^d = 20\text{--}30\%$) и далее снова рост к углям высокзольным, иногда с максимумом в углистых породах. Очевидно, что такая картина объясняется присутствием в угле фракции $Ta_{\text{сорб}}$, от соотношения которой с фракцией $Ta_{\text{класт}}$ зависит сложная динамика суммарного содержания Та в золе по мере роста зольности.

В трех образцах энергетических углей Австралии и США было изучено распределение Та по шести плотностным фракциям [715]⁵⁰. Наша обработка этих данных показала, что для двух пластов наблюдается необычная картина – убывание содержаний Та по мере роста зольности как в угле, так и в золе (что, вообще говоря, теоретически допустимо только для сугубо биофильных элементов, связанных с виртуальной фракцией растительной золы – $A_{\text{био}}$). Для пласта Gascoigne Wood картина вполне нормальная для углефильных элементов – рост в угле и убывание в золе.

В юрских суббитуминозных углях месторождения Division Mountain (Юкон, Канада), в ряду нарастания средней зольности (A^d , %) «уголь 19.1 \Rightarrow углистые породы 46.4 \Rightarrow партинги 84.8» содержания Та нарастают [356, р. 30], г/т: 0.2 (0.02–0.6) \rightarrow 0.6 (0.3–0.7) \rightarrow 1.0 (0.4–1.7). Очевидно, этот быстрый рост обусловлен доминацией минеральной формы тантала.

⁵⁰ Подробнее об этих фракциях см. разд. 1.1. «Литий», с. 17–18.

Петрографический состав

Изучение болгарских углей не выявило ясных закономерностей содержания Та в угольных литотипах (мацералах) [446]. На месторождении Елхово был получен следующий ряд содержания Та в мацералах, г/т золы: фюзен 0.5 → липтен 1.0 → ксилен 1.7. На месторождении Марица-Восток ряд выглядит иначе: витрен 0.6 → ксилен 0.7 → фюзен 0.75 → липтен 0.90.

Хотя сам факт присутствия Та в фюзене и липтене может означать присутствие в углях первично-растительной фракции Та_{био}, очевидно, что фактор петрографического состава подавляется доминирующим фактором зольности, потому что рядовые угли неизменно содержат больше Та, чем выделенные из них органические мацералы (литотипы, как их называют в Болгарии).

Положение угля в колонке пласта

Распределение Та по профилю угольных пластов изучалось в Кузбассе и оказалось как правило неспецифичным, вследствие сильной корреляции Та с зольностью [6, с. 46–47].

В карбоновом угле пласта Dean, ЮВ Кентукки, опробованном на мощность 112.5 см шестью секциями (отвечающими петрографическим пачкам) Та содержится в среднем < 1 г/т золы. Наибольшая концентрация отмечена в припочвенной пачке с относительно повышенной зольностью (11.48 %), несущей Та 12 г/т золы [644]. Поскольку такое накопление явно непропорционально зольности или сернистости, можно думать, что здесь проявился специфический «контактный» постседиментационный эффект. Кроме того, как и для большинства припочвенных угольных пачек, нельзя исключить вклад и первичной биогенной фракции Та_{био}, за счет накопления Та растениями-торфообразователями.

3.8.8. ВОПРОСЫ ГЕНЕЗИСА

Из работы Гр. Ескенази по болгарским углям [446] следуют по меньшей мере два геологических фактора накопления Та в углях (согласно [324]): состав петрофонда и влияние ореольных вод.

Фактор состава петрофонда отчетливо проявлен в обогащении танталом олигоценовых углей месторождения Пирин: 0.66 г/т угля и 3.7 г/т золы, что обусловлено преобладанием кислых пород с повышенным субкларком Та (~ 1.8 г/т) в обрамлении месторождения, вещественным доказательством чего служит и повышенная танталоносность самой угленосной толщи. Так, в углистых глинах со средней зольностью 58.8 % среднее содержание Та составляет здесь 2.3 г/т угля и 4.12 г/т золы.

Наличие в Кузбассе еще нескольких угольных месторождений, где танталом (и его парагенетическими спутниками) обогащены породы угленосной толщи (как углистые, так и безугольные) ясно указывало на кластогенную природу обогащений. Ранее предполагали, что наиболее вероятным источником Та были редкометалльные граниты в южном обрамлении бассейна, материал размыва которых попадал в пермские углеобразующие торфяники [251]. Однако в последнее время этот вывод был пересмотрен, и теперь отдают предпочтение вулканизму – поступлению в углеобразующий торфяник танталоносной пирокластики.

Фактор ореольных вод мог проявиться в миоцен-плиоценовых углях Елховского месторождения Болгарии, где Та коррелируется не с компонентами

терригенной золы (как в большинстве других месторождений), а только с одним W. Предполагают, что при угленакоплении могла размываться шеелит-вольфрамитовая минерализация в грейзенизированных гранитах, которая, как известно, обогащена танталом. По-видимому, с этим же механизмом можно связывать обогащение танталом юрских антрацитов Таджикистана [46].

3.8.9. ПОВЕДЕНИЕ Ta ПРИ СЖИГАНИИ УГЛЕЙ

Мы располагаем данными о распределении Ta в зольных отходах от сжигания углей на ТЭС Болгарии [792], Турции [586, 587, 691, 793], Испании [636, 703, 714], США [339, р. 24, 34; 644, 752] и Бразилии [703, р. 5]. Имеются также некоторые сведения о гранулометрическом и фазовом распределении Ta в уносах [409, 565], а также экспериментальные данные о выпечивании его из уносов [636, р. 412]. В общем, впечатление таково, что заметного фракционирования Ta в зольных отходах не происходит.

Например, зольный и сернистый суббитуминозный уголь в СВ Испании содержит 0.4 г/т Ta [636, р. 412]. При сжигании на 1050 МВт ТЭС, Ta следующим образом распределяется в отходах (г/т и % от исходного содержания в угле⁵¹):

1.3 (золошлак, 30) \Rightarrow 1.5 (уносы, 61) \Rightarrow эмиссия, 9 (?!).

Поскольку содержания Ta в золошлаке и уносах практически одинаковы, то полученную по разности вполне ощутимую цифру эмиссии можно трактовать двояко: а) Ta конденсируется только в тончайшей фракции уноса («проскоке»), б) имеется заметная газовая эмиссия тантала (?!), что представляется маловероятным. Впрочем, есть и третья возможность – погрешности анализа! Эта возможность как раз наиболее вероятна.

Если из средних цифр содержания Ta в золах углей, сжигаемых на 11 болгарских ТЭС [792], выбрать наибольшую – 2 г/т (ТЭС Руссе, Сви-стов, Варна и Девня), то Ta распределяется в продуктах сжигания следующим образом, г/т:

2.0 (исходная зола) \Rightarrow 2.3 (золошлаки – bottom ash) \Rightarrow 1.0 (уносы).

Вероятно, в золошлаках относительно накапливаются акцессорные микроминералы – концентраторы Ta, тогда как унос очищается от таких частиц. Болгарские авторы считают, что атмосферная эмиссия Ta не превышает 10 %.

Во фракции зольного уноса 100–200 мкм на ТЭС Bull Run (штат Теннесси, США) было установлено присутствие Ta только в силикатной фракции [565], г/т:

| | |
|--|---|
| Стекловатая фаза (экстракция 1 % HF) | 3 |
| Муллит-кварцевый остаток экстракции | 1 |

Такое распределение объясняется, очевидно, тем, что коэффициент распределения тантала между кристаллической муллитовой фазой и расплавом меньше единицы: $K_p^{Ta} = (Ta)_{та} / (Ta)_{ж} < 1$.

При фракционировании уносов от сжигания турецких лигнитов месторождения Soma, Ta несколько накапливается в грубой немагнитной фракции [793], г/т (в скобках зольность, %):

фракция, обогащенная недожогом (35.6) – 0.6 \Rightarrow магнитная фракция (96.1) – 1.1 \Rightarrow грубая немагнитная фракция (91.9) – 1.4 \Rightarrow тонкая немагнитная фракция (89.6) – 0.9.

⁵¹ Цифры приблизительные, так как сняты нами с графика [636, р. 412].

При выщелачивании уносов от сжигания бразильского бурого угля *Candiota* в проточном режиме (пропускание 1 л воды через колонку с 2 г уноса со скоростью 50 мл/ч) в раствор перешло ничтожно мало Та – всего 0.1 % от исходного количества [703, р. 12].

3.8.10. КРАТКИЕ ВЫВОДЫ

Геохимия Та в углях изучена слабо вследствие недостаточной чувствительности применявшихся ранее массовых методов анализа. Предварительные оценки его кларка в углях составляют 0.26–0.30 г/т, а в золах – 1.4 (бурые) и 2.0 г/т (каменные). По этим данным Та является умеренно-углефильным элементом, менее углефильным, нежели ниобий.

Вместе с тем известны накопления Та в некоторых углях совместно с ниобием и, очевидно, контролируемые теми же факторами: размыв танталоносных кор выветривания, захоронение танталоносной пирокластики или разгрузка в торфяные (или буроугольные) пласты ореольных вод с повышенным содержанием тантала.

При сжигании углей не происходит заметного фракционирования тантала в зольных отходах.

3.9. МОЛИБДЕН

Молибден открыли в бельгийских углях и в угольной саже в 1896 г. [583]. Он хорошо определяется в массовых спектральных анализах золы начиная уже с 5 г/т. Опасность некоторых потерь Мо (MoO_3 кипит при 1155 °С) устраняется обычным низкотемпературным озолением углей при 550 °С.

Геохимия Мо в углях изучена хорошо, целиком или частично ему посвящено около двух десятков работ по углям и торфам Болгарии, Венгрии, США, Индии, России, Узбекистана. Однако основной массив цифровой информации о содержаниях Мо рассеян по другим работам.

Современный очерк геохимии Мо в углях опубликован в монографии [328, с. 126], ниже приведены основные выводы.

1. Кларк Мо в бурых и каменных углях практически одинаков и составляет $(2.1\text{--}2.2) \pm (0.1\text{--}0.2)$ г/т, в золах – $(14\text{--}15) \pm 1$ г/т. Поскольку содержания Мо в золах углей на порядок выше, чем в осадочных породах [68], он является одним из самых углефильных элементов – вторым после германия.

2. На фоне околосларковых содержаний Мо имеются угли со средним его содержанием 30–40 г/т. В исключительно богатых молибденом палеоценовых бурых углях Южной Дакоты содержится в среднем 1200 г/т Мо. Из других богатых Мо углей выделяются юрские угли Венгрии и Узбекистана. Согласно новой оценке [245] угли представляют промышленный интерес только при содержании Мо не ниже 1000 г/т золы.

3. Мо может присутствовать во всех виртуальных (генетических) классах НОВ углей: биогенном, сорбционном, конкреционном и инфильтрационном. Важной особенностью Мо является его сульфофильность в валентном состоянии Mo^{4+} . Этим объясняется часто отмечаемое нахождение Мо в сингенетических и эпигенетических пиритах. Хотя теоретически допустимо и прямое осаждение сульфида молибдена, мы полагаем, вслед за К. Краускопфом [617], С.М. Манской и Т.В. Дроздовой [157], что чаще нахождение Мо в сингенетических сульфидах является результатом перераспределения

из формы $\text{Mo}_{\text{орг}}$ в форму $\text{Mo}_{\text{сульф}}$. Можно думать, что Mo , первоначально захваченный гумусовым ОВ в кислой среде, при появлении в среде H_2S (и при повышении pH) в диагенезе частично или полностью перераспределяется в сульфиды, которые в этих условиях оказываются устойчивее, чем Mo -гуминовые комплексы.

4. Важным фактором накопления Mo на околосларковом уровне мог быть фациальный – режим озерно-болотной седиментации. Такое заключение исходит из высокого сродства Mo к азотсодержащим аквагенным ОВ битуминозной природы. Поэтому при прочих равных условиях гумусово-сапропелевые и сапропелевые угли должны быть богаче Mo , чем чисто гумусовые. Кроме того, морские трансгрессии на прибрежные торфяники также должны повышать содержания Mo в углях, вследствие высокого кларка Mo в морской воде.

5. Повышенные концентрации Mo , достигающие рудного уровня, образуют два главных генетических типа: син- и эпигенетический. Экспериментальные данные и некоторые натурные наблюдения показывают, что для создания сингенетических аномалий Mo торфяники должны были питаться водами с повышенными его содержаниями; таковыми могли быть ореольные воды рудных месторождений, а также минерализованные термальные. Другим фактором сингенетичной молибденоносности углей могло быть поступление в торфяник Mo -содержащей кластики, например продуктов коры выветривания по породам с повышенным содержанием Mo (как в юрских углях Узбекистана) или кислой пирокластики (как в турецких, греческих, бурийских и некоторых других бурых углях).

Эпигенетические концентрации Mo могут быть подразделены на гипергенные, хорошо изученные, и гидротермальные, изученные значительно слабее.

Гипергенный процесс накопления Mo установлен в ураноносных углях. Он протекает в аридных областях в зонах пластового окисления, где угли выступают в качестве восстановительного и сорбционного барьеров на пути движения кислородных вод с Mo , U , Se и некоторыми другими редкими элементами. Молибден здесь выступает как попутный компонент в урановых рудах. Для таких углей, как карбоновые угли Западной Европы или Иллинойса, накопление Mo может быть связано с эпигенетической гидротермальной сульфидной минерализацией вместе с рядом других элементов-сульфофилов.

6. Высокая летучесть Mo обуславливает его сильную атмосферную эмиссию при сжигании углей, поэтому бесконтрольное сжигание углей, обогащенных молибденом, может оказаться опасным. Кроме того, реальную опасность представляет выщелачивание Mo из золохранилищ, приводящее к попаданию нежелательного количества Mo в растения и организм животных. Важным фактором является химический состав зол. Можно думать, что золошлаковые отвалы богатых кальцием бурых углей будут выщелачиваться гораздо слабее, чем кислые золы каменных.

Некоторые новые данные

За период подготовки и публикации очерка «Молибден» [328, с. 126], нам стали доступны некоторые дополнительные данные о содержаниях Mo в углях:

в молодых бурых углях Западной Сибири [299, с. 672]; в окисленных юрских углях Канско-Ачинского бассейна [44, с. 77] и Южной Якутии

[297, с. 131]; в германий-угольных месторождениях Приморья [245, с. 477, 506]; в среднеазиатских уран-угольных месторождениях [245, с. 483]; в Ангренском буроугольном месторождении (Узбекистан) [120]; в молодых лигнитах Греции [574, 695, 699, р. 264–266], в каменных углях Китая [415–417, 557, р. 45; 832, 834, р. 55–56]; в карбоновых углях Кентукки и Индианы [644, 652]; в пиритах из месторождения Варриор в Алабаме [429].

Появилась и новая экологическая информация: о поведении Мо при сжигании на ТЭС углей Испании [791, р. 1567, 1574] и Бразилии [703, р. 5].

3.10. ВОЛЬФРАМ

Первое упоминание о присутствии вольфрама в золе углей Западной Европы появилось в начале 1930-х гг. [510]. Хотя впоследствии публиковались данные по другим углям, до сего времени кларковая геохимия его в углях остается слабо изученной вследствие того, что массовые эмиссионные спектральные анализы золы углей были ограничены порогом определения 0.01–0.02 %, что на два порядка выше кларка в осадочных породах. Поэтому очень многие из опубликованных цифр характеризуют по существу аномально вольфрамоносные угли. Лишь данные последних лет, полученные с применением метода ИНАА, дают правильное представление об околокларковых содержаниях вольфрама.

Цифры содержаний W можно найти в работах по углям Австралии [380, 407, 464, 602, 767, 768, 770], Англии [803], Бельгии [365], Болгарии [87, 88, 455], Бразилии [359], Германии [592], Индии [425, 747], Канады [523, 620, 783], Китая [398; 765], Монголии [180], Польши [778], Португалии [423], США [500, 538, 541, 682], России [39, 41, 112, 116, 119, 183⁵²; 184, 288, 289, 335], Таджикистана [193], Казахстана [36], Узбекистана [125, 174, 209, 239], Чехии [370, 371, 374], Швейцарии [564], ЮАР [805, 816].

3.10.1. ОСОБЕННОСТИ ГЕОХИМИИ ВОЛЬФРАМА В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА

Согласно данным, сведенным В.В. Ивановым [96, с. 182] в его «Справочнике» (1997 г.), у вольфрама наиболее устойчивы валентные состояния W(IV) и W(VI), причем катион W^{4+} сходен с Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , а амфотерный катион W^{6+} – с Si^{4+} и Fe^{3+} , будучи несколько более основным, нежели Mo^{6+} . Шестивалентный W(VI) образует устойчивые анионные комплексы (вольфрамат-ионы) – WO_4^{2-} , из которых относительно более растворимы соединения с щелочноземельными элементами Mg, Ca, Sr, Ba.

Для вольфрама отмечают высокую склонность к комплексообразованию с формированием изо- и гетерополисоединений. В растворе с концентрацией $< 10^{-4}$ моль/л W существуют мономерные комплексы, но по мере подкисления WO_4^{2-} и H_2WO_4 сменяются вольфрамовой кислотой H_2WO_4 , а в сильно кислых средах ($pH < 1$) – появляются оксикатионы WO_2^{2+} (как бы аналог уранил-иона) и WO_2OH^+ . Гетерополианионные комплексы типа $M(W_3O_{10})_4^{4-}$ и др. могут во внешней сфере иметь Si, B, Sb(III), P(V), As(V), а во внутренней – лиганды ортовольфрамата WO_4^{2-} и бивольфрамата $W_2O_7^{2-}$.

⁵² В угольных включениях.

Концентрации W в зоне гипергенеза связаны с рассолами (знаменитое озеро Серлз в Калифорнии, где W ассоциируется с Li, Rb, B) и с разгрузкой гидротерм. Больше всего вольфрама содержится в гидрокарбонатных термах Даурии и Алтае-Саянской области – до 0.6 мг/кг, а в щелочных углекислых термах США находили до 9.4 мг/кг. Считают, что в кислых гидротермах W переносится в форме вольфрамовой кислоты $[H_2WO_4]^0$, а в слабощелочных и щелочных – в виде вольфраматов $[WO_4]^{2-}$, $[HWO_4]^-$ [18].

Вольфрам слабо подвижен в поверхностных и подземных водах. Геохимическими барьерами для вольфрамат-иона являются осадки $CaCO_3$, $Mn(OH)_4$, $Fe(OH)_3$, ионы Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} . Так, при содержании в растворе 5–50 мкг/л W на гелеобразном хемогенном осадке $CaCO_3$ в аридных озерах может высаживаться до 90–100 % всего вольфрама [96, с. 203]. Особенно характерны концентрации W, осажденного из термальных или ореольных вод на гидроксидах Fe(III), Mn(IV) и даже на глинах, что, например, отмечалось в зоне окисления гидротермальных вольфрамовых руд. Здесь могут формироваться вторичные водные минералы, такие как антуанит $NaAlWO_3H_2O$. *«Считается, что осаждение W на гидроокислах Fe имеет хемосорбционный характер, а полнота осаждения зависит от pH среды. Максимальное осаждение происходит в кислых и околонейтральных средах, а минимальное в щелочных... Гидроксидами Mn в околонейтральных средах (pH 6–7) осаждается до 90 % W, находящегося в растворе»* [96, с. 203].

В дренажной системе около мощной ТЭС Savanna River Project (Южная Каролина, США) в течение года изучалось распределение W на пути от золохранилища к соседнему болоту, куда по отводному каналу поступала золыная пульпа. Были получены следующие ряды концентрации W, г/т:

вода 0.05 → осадок 2.1 → водные растения 0.7 → беспозвоночные 1.4 → → рыбы 0.3.

Таким образом, биота поглощает W из воды [400].

Взаимодействие W с гумусовым ОБ

Большое сходство распределения в углях вольфрама и германия наводит на мысль о сходстве их органических форм $Me_{орг}$. Так, Э.П. Николаева, подчеркивая сходство распределения в узбекских углях W и Ge, полагает, что W также образует комплексные соединения с ортооксихинонной группировкой гумусового ОБ [174].

Однако природа формы $W_{орг}$ не вполне понятна. Дело в том, что в нейтральных и слабощелочных природных водах доминируют анионные формы вольфрама – WO_4^- , WO_4^{2-} , а в кислых – плохо растворимая вольфрамовая кислота H_2WO_4 [142, с. 151], тогда как для координации функциональных группировок ГК необходимо присутствие металла в катионной форме⁵³. Гр. Ескенази [447] допускает присутствие в кислой среде катиона WO_2^{2+} – некоторого аналога ванадила и уранила. Согласно ее экспериментам, из раствора вольфрамата Na (0.14 мг/л W, pH ~ 5.5) происходило заметное поглощение W на торфе, максимальное при pH 2. По истечении шести суток концентрация W в торфе достигла 0.8–0.9 %, причем W не десорбировался ни водой, ни HCl. Все это и позволило предположить, что W (в катионной

⁵³ Впрочем, есть экспериментальное свидетельство того, что W способен фиксироваться на ОБ и без восстановления [366].

форме) образует комплексное соединение с гумусовым ОВ. Например в торфах греческого месторождения Филиппи установлено присутствие W [404] в концентрации 2.6–36.4 г/т золы [584, р. 1479]; при средней зольности 34.3 % это дает в среднем 16 г/т золы⁵⁴. В торфах юга Западной Сибири в среднем по 460 анализам содержится 5.5 г/т W [160] (вероятно, в золе?).

3.10.2. ОЦЕНКИ УГОЛЬНЫХ КЛАРКОВ

Ввиду недостатка надежных данных, кларк W в 1985 г. определен не был, но путем ряда сопоставлений (по аналогии с близкими к W аниогенными элементами Ge, Mo, Be, с которыми его объединяет ряд общих миграционных характеристик и близкие кларки в литосфере) предполагалось, что он должен лежать в интервале 3–6 г/т.

Согласно сводке Д. Свейна [768], в большинстве углей средние содержания W составляют 0.5–5 г/т, в лучше изученных углях Болгарии обычные (не аномальные) содержания составляют 1–10 г/т [87]. В углях бывшего СССР содержится в среднем 1.5 г/т W [302, с. 125]. Среднее геометрическое содержание W в 127 китайских углях составляет 1.2 (0.17–58) г/т [723]. По данным 411 анализов ближе не охарактеризованных китайских углей, фоновые содержания W находятся в интервале от 0.3 до 9 г/т, при среднем арифметическом 2 [557, р. 45]. В семи каменных углях Австралии с зольностью от 5 до 26 % методом ИНАА определено в среднем 1.0 (0.5–1.7) г/т W [386] и т. д. Товарные энергетические угли, сжигаемые на ТЭС в Великобритании, содержат в среднем около 0.9 г/т W (от 0.2 до 1.3 г/т) по 15 пробам, представляющим 13 главных угленосных площадей [731].

Приведенные цифры давали основание допускать, что кларк вольфрама в бурых углях выше, чем в каменных. Во-первых, вольфрамосодержащие угли – в основном бурые, во-вторых, согласно оценкам В. Боушки и И. Пешека [374], кларк W (среднее арифметическое по 1092 анализам) для бурых углей мира составляет 3.5 г/т, а для миоценовых лигнитов Северо-Богемского бассейна (32 анализа) – 4.7.

3.10.3. НОВЫЕ ОЦЕНКИ

Новый расчет кларков W, выполненный М.П. Кетрис в 2005 г., показал, что подключение к оценке большого количества новых анализов по ранее слабо изученным (или вовсе не изученным) углям привело к следующим результатам:

бурые угли (45 выборки, около 8.6 тыс. анализов): 1.2 ± 0.2 г/т (уголь) и 6.0 ± 1.7 г/т (зола);

каменные угли (69 выборки, около 8.8 тыс. анализов): 0.99 ± 0.11 г/т (уголь) и 7.8 ± 0.6 г/т (зола).

Получается, что кларки вольфрама в бурых и каменных углях одинаковы в пределах ошибки расчетов. Однако «неправильный», вдобавок правасимметричный (даже в логарифмическом масштабе) вид частотных графиков подсказывает, что кларки вольфрама еще далеко не «устоялись», и по мере накопления новых данных скорее всего изменятся.

⁵⁴ Наши расчеты.

Коэффициент углефилльности

Принимая кларк W в осадочных породах 2.0 г/т [68] и общий зольный кларк W 6.9 г/т, получим значение зольного КК W (коэффициента углефилльности), равное $6.9/2.0 \sim 3.5$. Таким образом, на уровне мировых угольных кларков W аттестуется как углефилльный элемент.

3.10.4. НЕКОТОРЫЕ ВОЛЬФРАМОНОСНЫЕ УГЛИ

Угли (в основном бурые), обогащенные вольфрамом против кларкового уровня, известны в России, Болгарии, Греции и ряде других стран.

Россия: разные угли

Фоновое содержание вольфрама в углях бывшего СССР В.Р. Клер оценивал цифрой 1.5 г/т, «локально-высокое» – 50–200 г/т и предельное – 1900 г/т [117, с. 68]. Согласно российскому нормативу 1996 г., в качестве «минимального содержания, определяющего возможную промышленную значимость товарных энергетических углей», принято содержание W 30 г/т угля и 150 г/т золы [89, с. 14]. Однако согласно новой оценке [245] угли представляют промышленный интерес только при содержании W не ниже 1000 г/т золы.

Урал: юрские бурые угли? На восточном склоне Полярного Урала известны Обское и Люльинское месторождения юрских бурых углей. В скважинах на глубине 130–188 м и 277–220 м непосредственно под угленосной пачкой были обнаружены горизонты дельтовых песков, обогащенных вольфрамом. Хотя никаких данных о вольфрамоносности самих углей нет, мы полагаем, что вполне вероятно присутствие здесь вольфрама и в углях. Действительно, можно предполагать, что W , поступавший в юрские депрессии при размыве калиевых вольфрамоносных гранитов Полярного Урала [181], мог попадать не только в аллювиально-дельтовые, но и в болотные фации. Не приведя никаких аналитических данных, А.Н. Сухоруков, со ссылкой на В.Р. Клера (1987 г.), сообщает, что в юрских бурых углях Сосьвинско-Салехардского бассейна «аномальные концентрации отмечены для лантана, цезия и вольфрама» [262; с. 419]. Таким образом, предположение о присутствии вольфрама в этих углях как будто подтверждается.

На Южном Урале W найден в золе двух десятков проб со средним содержанием 50 и максимальным – 100 г/т [288].

Западно-Сибирский бассейн: юрские бурые угли. На Малиновском месторождении урана палеодолинного типа (Чулымо-Енисейская впадина, юг Западной Сибири) рудоносность приурочена к базальному «продуктивному горизонту» (J_3-K_1pg), представленному сероцветными аллювиальными песками, гравийниками и галечниками. В них отмечены «обломки матовых серовато-черных фюзеновых углей» размером 1–10 мм, содержащих 380 ± 30 г/т W . Полагают, что это продукты размыва угольных пластов [205, с. 896].

Ленский бассейн: нижнемеловые угли. По данным анализа двух проб (сборной и секционной) на Жиганском месторождении зрелых бурых углей содержания W достигают 9 г/т угля и 43 г/т золы [245].

Южно-Якутский бассейн: юрские каменные угли. Здесь аномальные содержания W отмечены в Сыллахском, Денисовском и Эльгинском месторождениях. На последнем содержания W на двух участках превышают 100 г/т угля и могут достигать 1 % в золе [цит. по: 245].

Забайкалье: меловые угли. По свидетельству В.В. Середина, в германиеносных углях Тарбагатайского месторождения содержания W до-

стигают 42 г/т угля. Аномальные содержания W установлены также в Мордойском (в среднем 132 г/т угля) и Иргенском месторождениях (до 1 % в золе) [245, с. 506].

Буреинский бассейн: меловые каменные угли. В некоторых углях при средней зольности 34 % среднее содержание W составляет 56 г/т золы, что намного выше, чем в безугольных вмещающих породах [114].

Приморье и Сахалин: неогеновые и меловые бурые угли. Ранее сообщалось, что повышенные содержания W (в среднем 22.6 г/т угля и 77 г/т золы) обнаружены в одном из российских германий-угольных месторождений, где W тесно ассоциируется с Ge и Be [137]. Теперь мы понимаем, что речь шла скорее всего об углях Приморья. По данным В.В. Середина, аномальные содержания W установлены на Павловском месторождении (участок «Спецугли»), а также на германий-угольных проявлениях Лузановском и Средне-Бикинском. В частности, на Лузановском проявлении в скв. 45 вскрыт угольный пласт Π_2 мощностью 2.5 м со средней зольностью 31.2 %. Здесь в среднем по трем пробам содержание W составляет 653 г/т [245, с. 477]. В Средне-Бикинском проявлении, в скв. 125 вскрыт безымянный буроугольный пропласток мощностью 0.3 м с зольностью 15.8 %. Здесь анализ показал огромное содержание W – 783 г/т [245, с. 477].

В альбских угольных пластах $m_{12,13,17,18,19}$ северо-сучанской свиты в Партизанском бассейне в отдельных скважинах на участках «Правобережный-2» и «Горячий-3» выявлены аномальные содержания W, достигающие 1 кг/т [237, с. 82]. Если верить этим данным (вызывающим большие сомнения), то при средней зольности указанных пластов около 30 %, содержание W в золе достигнет 3 кг/т (!?), что выглядит фантастичным. Отмечают, что зона металлоносных углей (содержащих еще и Cu) находится в автохтоне крупного надвига, причем аномальные интервалы разреза «приурочены к контакту кровли угля с вмещающими породами» [237, с. 83].

В миоценовых германиеносных бурых углях Новиковского месторождения на Сахалине содержание W достигает 1000 г/т [цит. по: 245].

Казахстан: нижнеюрские бурые угли

В золах углей Майкюбенского бассейна находили до 14 г/т W [36].

Узбекистан: юрские бурые угли

Высокие концентрации W известны в фюзеновых юрских углях [125, 174, 209, 239, 335]. Это прежде всего, германиеносное Ангренское месторождение.

Таджикистан: юрские антрациты

В двух пробах малозольных антрацитов Назар-Айлоковского месторождения установлена повышенная концентрация W – в среднем 57 г/т золы. Такое обогащение указывает на доминирование виртуальной фракции $W_{\text{сorb}}$ [46].

Чехия: бурые угли (?)

В книге В. Боушки [370] приведены содержания W 5 % на золу (и 0.19 % на уголь) в чебских углях, но без какой-либо дополнительной информации. Эти данные представляются весьма сомнительными.

Болгария: палеогеновые бурые угли

Особый интерес представляют палеогеновые вольфрамоносные бурые угли месторождений Пирин, Канина, Мугла, Пчеларово [87, 88]. Средние содержания W в малозольных углях составляют 235 г/т угля и

2165 г/т золы. Вольфрам был обнаружен также и в гагатовых угольных включениях в меловой угленосной толще месторождения Николаево. В клареновых углях месторождения Пирин среднее содержание W около 20 г/т угля и 1270 г/т золы [88].

В золе верхнеэоценового лигнитового пласта мощностью 20 м на Станянском месторождении по данным более десятка⁵⁵ бороздовых секционных проб определено в среднем ~ 44 г/т W, что существенно выше зольного кларка для бурых углей [136, с. 62].

Греция: неогеновые бурые угли

По девяти анализам верхнеплиоценовых лигнитов Amynteon в Северной Греции (семь образцов из обнажений и две пробы товарной продукции ТЭС) среднее содержание вольфрама явно повышено и составляет 12 г/т [574]. Максимальное содержание – 105 г/т или 709 г/т в пересчете на золу. Эти аномалии не отмечаются и не комментируются автором. В плейстоценовых лигнитах месторождения Drama в греческой Македонии содержание W – 26–155 г/т [695].

Турция: палеогеновые бурые угли

В бассейне Соргун в шахте Yenicelteк вольфрамоносным является пласт нижнеэоценовых углей мощностью около 5 м. Здесь содержания W достигают 112 г/т [589, р. 307].

Португалия: неогеновые лигниты

По грубым полуколичественным оценкам в золе лигнитов содержание W составляет 0.01–1 % [423, р. 51].

Монголия: меловые каменные угли

Еще в 1960-х гг. П.В. Осокин обнаружил резкие аномалии W в углях Центральной Монголии – в среднем 1600 г/т при аномалиях до 1 % в золе [180]. В золах нижнемеловых углей Баганурского месторождения Северной Монголии среднее содержание W по 87 пробам составляет 0.16 % при колебаниях от 0.01 до 1 %. Максимальное содержание зафиксировано в пласте 3, состоящем из двух пачек мощностью 2 м (вверху) и 3 м (внизу), разделенных углистым партингом. Судя по приведенной колонке, самая резкая аномалия как будто приурочена именно к этому партингу [179, с. 115]. Повышенное содержание W отмечено в золе еще двух углепроявлений этой же (Табунсубатуинской) впадины – Нурэнтуин-Аршан-Булак и Цзун-Байдаллак-Гол.

Япония: молодые бурые угли

Резкие аномалии W обнаружены в углях о-ва Хонсю: 158 г/т (Игу) и 187 (Мио) [570].

ЮАР: пермские каменные угли

Здесь отмечались повышенные содержания вольфрама [805].

США: карбоновые каменные угли

В золах углей Западной Вирджинии содержания W достигают 440 г/т, хотя в большинстве проб они ниже предела обнаружения, равного примерно 80 г/т [538]. В золе антрацитов Пенсильвании обнаружено до 90 г/т W [682].

Канада: меловые суббитуминозные угли

В 50 образцах из поверхностных выработок, вскрывших шесть пластов углей на месторождении Whitewood в Альберте, при фоновом содержании вольфрама 2–6 г/т, установлены семь аномалий на уровне

⁵⁵ По углям и углистым глинам взято 20 проб, но сколько конкретно по углям – не указано.

10–50 г/т W. Например, в обр. 6 из пласта 1L содержание W составляет 52.3 г/т, что при зольности 19.67 % дает в пересчете ~ 266 г/т золы. Канадские геологи [491] никакой интерпретации этим цифрам не дают.

3.10.5. УГОЛЬНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ

Высокие содержания вольфрама отмечались в золах угольных включений. Например, в золе углефицированного ствола, сложенного витреном ($A^d = 5.5\text{--}6.0\%$) и захороненного в нижнемеловых дельтовых песках на р. Чаакыйя (Приякутский район Ленского угленосного бассейна), содержится по полуколичественным данным до 100 г/т W [310].

Содержание W в золе (три пробы со средней зольностью 20.3 %) включения витренизированной древесины (обломок ствола, 3.5×0.15 м) во вмещающих олигоценовых туфах (д. Тополово, Восточные Родопы, Болгария) [456] составляет 1435 г/т, что на два порядка выше зольного кларка вольфрама.

Интересно сравнить (по табличным данным, приведенным Гр. Ескенази [456]) содержание W в витренизированных древесных включениях и в витрене из пластов на болгарском олигоценовом месторождении Волче Поле. В отличие от Мо, в железистых включениях вольфрама меньше (2.8 г/т), чем в пластовом витрене (7.9), а в маложелезистом ядре ствола – наоборот, существенно больше (21). В золе низкожелезистых включений содержание вольфрама составляет 438 г/т (против 146 г/т золы пластового витрена).

3.10.6. ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ

На кларковом уровне распределение вольфрама изучено очень слабо по причинам, указанным выше (низкая чувствительность массовых анализов). Поэтому имеющиеся скудные данные в основном относятся к вольфрамоносным углям, причем единственное специальное исследование геохимии W в углях выполнено болгарскими геохимиками. В общем, большинство данных согласно свидетельствует об органophilности вольфрама и соответственно – о присутствии в углях (по крайней мере вольфрамоносных!) органической формы $W_{\text{орг}}$.

Органическая форма

О присутствии этой формы можно судить по накоплению вольфрама в легких или средних плотностных фракциях углей, по результатам селективного выщелачивания, по негативной корреляции в координатах «зольность – содержание W в золе». Так, в трех образцах энергетических углей Австралии и США⁵⁶ комплексным методом (гравитационной сепарации и последовательного селективного выщелачивания) было полуколичественно оценено фазовое распределение вольфрама [715]. В одном угле соотношение минерального и органического вольфрама соизмеримо (57:43), а в двух других доминирует органическая форма (88–68 %). Большинство других данных также указывает на преобладание органической формы.

Например, в нижнемеловых германиеносных углях Тарбагатайского месторождения (Западное Забайкалье) по шести пробам содержания

⁵⁶ Подробнее об этих углях см. разд. 1.1. «Литий», с. 17–18.

W составляют от 10 до 25 г/т угля. Накопление W в среднезольных фракциях угля (до 48 г/т) [200, с. 408–409] указывает на доминирование формы $W_{орг}$.

Опыты по фракционированию вольфрамоносных углей Ангренского месторождения в Узбекистане показали сильную концентрацию W в легких фракциях, где его содержания достигали 13 000–15 000 г/т золы, с извлечением в концентрат более 88 % исходного W в угле [335, с. 183–185]. Нельзя исключить, что в углях может присутствовать и виртуальная фракция $W_{бво}$. По свидетельству А.Л. Ковалевского, в так называемых фитошлихах – концентрате фитолитов, выделенных из живых растений, установлен шеелит в частицах размером 4–40 мкм [124, с. 103].

О вероятном распределении форм W в бурых углях можно приблизительно судить по результатам фазовых анализов существенно витринитовых углей, выполненных таджикскими геохимиками [1]. В валовой сборной пробе с зольностью 22.6 %, составленной из трех среднеюрских бурых углей Шурабского месторождения Таджикистана (пласты K_2 , K_3 , N_1), W распределен следующим образом, г/т золы⁵⁷: *исходный уголь* 4.0 \Rightarrow *гуминовые кислоты* 5.0 \Rightarrow *фульвокислоты* 6.8 \Rightarrow *битумы* 10.0! Сходную картину показывает и палеогеновый сернистый бурый уголь из пласта 1 Александрийского месторождения Днепровского бассейна (Украина) с зольностью 11.0 %: *исходный уголь* 3.0 \Rightarrow *гуминовые кислоты* 4.4 \Rightarrow *фульвокислоты* 2.5 \Rightarrow *битумы* 3.9! Можно думать, что в обоих углях виртуальные фракции $W_{сорб}$ и $W_{тер}$ соизмеримы, но неожиданным оказывается сам факт присутствия W в угольных битумах, позволяющий предполагать, что одним из носителей W (по крайней мере в бурых углях) иногда могут оказаться и компоненты группы лейптинита. Вероятно, здесь мы «в чистом виде» имеем дело с виртуальной фракцией первично-растительного вольфрама – $W_{бво}$.

В мощном пласте неогеновых сернистых лигнитов Центральной Анатолии (Турция, р-н Бейпазари) установлена корреляция W–ОВ, что указывает на доминирование формы $W_{орг}$ [716].

По оценке чешских исследователей [600], доля формы $W_{орг}$, определенная расчетным путем по анализам плотностных фракций ближе не охарактеризованного бурого угля Северо-Чешского бассейна составляет 85 %.

Суббитуминозный испанский товарный уголь с зольностью 26.5 % содержит 1.2 г/т W. Путем статистической обработки данных минералогических и химических анализов плотностных фракций было рассчитано, что W в угле на все 100 % содержится в ОВ [714, р. 336].

В 12 витринитовых концентратах из каменных углей Востока США (9), Южного Йоркшира (2) и Сиднейского бассейна Австралии (1) содержание W изменяется в диапазоне от 0.4 г/т (верхнекарбоновый пласт Raymond, Западная Вирджиния) до 2.2 г/т (нижнекарбоновый безымянный пласт в Западной Вирджинии). Последнее значение в пересчете на золу ($A^d = 0.88$ %) составит 250 г/т. Столь высокие содержания, а также вычисление отношения «W в концентрате/W в угле» показывает, что в большинстве изученных витринитов преобладает форма $W_{орг}$. В концентратах W обычно позитивно коррелируется со Sc и Ta [640].

⁵⁷ Хотя авторы пишут в таблице «органические компоненты» (а не зола этих компонентов), нам кажется, что приведенные цифры (как для угля, так и для гуминовых кислот) относятся к золе.

Оценки величины «organic affinity» W для каменных углей из трех угольных пластов США полученные с помощью кривой обогатимости составляют 67–100 %⁵⁸ без какой-либо связи с их зольностью [466, p. 37–40].

Минеральная форма

Микрозондовое исследование лигнитизированной древесины, захороненной в плиоценовых галечниках вскрыши Павловского буроугольного месторождения в Приморье, показало присутствие среди вольфрамсодержащих микроминеральных фаз самородного W , сложного хлорида (Nb, W, Cr, Cl) и бромида (W, Br) [254].

В опытах по последовательному выщелачиванию десяти разных углей США из девяти штатов была обнаружена инертность вольфрама. Американские исследователи допускают, что это может быть следствием присутствия его либо в особо стойкой минеральной форме, либо в особо прочном соединении с OB [694, p. 123].

Фрамбоидальный пирит и волокнистый марказит из сернистого суббитуминозного испанского угля месторождения Теруэль были проанализированы с помощью новейшей методики LAMP-ICP-MS (локальный микроанализ с помощью лазерной абляции в сочетании с ионизацией материала с помощью индуктивно-связанной плазмы и масс-спектрометрическим анализом). Содержание W оказалось резко различным: 5.3 и 1.6. г/т [713].

Есть не очень ясные данные, указывающие, что в индийских углях W как-то ассоциируется с карбонатами [747].

3.10.7. ФАКТОРЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Распределение W в конкретном угольном пласте, как и всякого углефильного элемента, контролируется зольностью, петрографическим составом угля и положением угля в колонке пласта, а процессы термального эпигенеза и гипергенеза могут изменять форму нахождения и вести к привносу или выносу вольфрама.

Зольность

Вследствие высокой углефильности вольфрама по мере нарастания зольности углей чаще всего отмечается нелинейный рост содержаний вольфрама в угле и четкое убывание их в золе.

Например, в вольфрамоносных углях Буреинского бассейна содержание W по мере роста зольности несколько нарастает с максимумом (18 г/т угля) в интервале зольности 20–30 % [114].

В бурых углях болгарского нижнеплиоценового месторождения Елхово по данным анализов 72 керновых проб из трех пластов средние содержания W околокарбовые. В ряду «уголь ($A^d = 23.3$ %) \Rightarrow углистые породы ($A^d = 52.1$) \Rightarrow безугольные породы ($A^d = 86.0$)» содержания W дают промежуточный максимум в углистых породах, а в золе – убывают [86]: W в угле, г/т: $2.2 \Rightarrow 3.9 \Rightarrow 3.0$; W в золе, г/т: $11 \Rightarrow 7.5 \Rightarrow 3.5$. Такое распределение указывает на существенный вклад сорбционной фракции $W_{\text{сorb}}$ в углистых породах, и не обязательно в

⁵⁸ Приведенная в первоисточнике [466, p. 37–40] цифра > 1 теоретически невозможна и объясняется, конечно, ошибками анализа. Для таких случаев разумно принять, что доля $W_{\text{орг}}$ равна 100 %.

форме $W_{\text{орг}}$. Не исключено, что это добавка W , сорбированного на глинистом веществе. По такому же типу в этих углях распределены также Lu (!), U , Co и Sb (!).

В золе мощного (15 м) буроугольного пласта Балшенский Софийского плиоценового бассейна содержится в среднем 30 г/т W . По группам углей нарастающей зольности W (г/т) распределен следующим образом [128, с. 166, 168]:

| | | | | |
|-----------------------------|-----|-----|-----|-----|
| Зольность, % | 15 | 30 | 50 | 65 |
| В золе | 40 | 15 | 15 | 3.3 |
| В угле (наш пересчет) | 6.0 | 4.5 | 7.5 | 2.0 |

Как видим, содержания W по мере роста зольности проходят через максимум в средnezольных углях, а в золах убывают. Такое соотношение указывает на определяющий вклад виртуальной фракции $W_{\text{сorb}}$.

По данным Й. Кортенского и др., изучавших буроугольный пласт «Д» на болгарском месторождении Перник [133, с. 39], среднее содержание W здесь ниже, чем ранее указывалось Гр. Ескенази и составляет 3.6 г/т золы. Как можно судить по графику [133, с. 40], по мере роста зольности от углей к углистым и слабоуглистым аргиллитам содержание W слабо убывает, а в золе резко убывает, начиная с зольности ~ 50 %. Такое распределение (и сходство его с распределением Ge) доказывает доминирование здесь аутигенной фракции $W_{\text{сorb}}$, скорее всего в форме $W_{\text{орг}}$.

В товарных каменных углях и антрацитах Бельгии, сгруппированных нами по их назначению в ряд нарастающей зольности (бытовое топливо → коксование → промышленность → ТЭС), содержание W (г/т) изменяется следующим образом [365, р. 148]:

| | | | | |
|----------------------------|---------|---------|---------|----------|
| Зольность, % | 3.7±0.8 | 5.4±2.3 | 6.0±0.9 | 32.5±9.9 |
| В угле | 0.5 | 0.6 | 0.4 | 1.2 |
| В золе (наш пересчет) | 13.5 | 11.1 | 6.7 | 3.7 |

Как видно, по мере роста зольности содержания в углях W изменяются не очень ясным образом, но в золе они отчетливо убывают, что характерно для углефильных элементов и означает присутствие не менее трети всего вольфрама в форме $W_{\text{орг}}$.

В явно обогащенных вольфрамом турецких нижнеэоценовых углей бассейна Соргун при среднем содержании W 26 г/т ($A^d \sim 18\%$), содержания его падают по мере роста зольности, г/т: 49 ($A^d = 5.2\%$) → 18 ($A^d \sim 10.5$) → 16 ($A^d \sim 30$) [589]. Очевидно, такая картина объясняется доминированием формы $W_{\text{орг}}$.

В трех образцах энергетических углей Австралии и США было изучено распределение W по шести плотностным фракциям [715]⁵⁹. Наша обработка этих данных показала, что в двух пластах по мере роста зольности фракций наблюдается картина, типичная для углефильных элементов: рост содержаний W в угле и убывание — в золе. В сернистом илинойском угле картина (для угля) иная — здесь содержания вольфрама также убывают, причина чего не очень понятна. Осложнение монотонных зависимостей в тяжелых фракциях может объясняться присутствием здесь карбонатов (?).

В юрских суббитуминозных углях месторождения Division Mountain (Юкон, Канада), в ряду нарастания средней зольности (A^d , %) «уголь 19.1 → углистые породы 46.4 → партинги 84.8» содержания W нараста-

⁵⁹ Подробнее об этих фракциях см. разд. 1.1. «Литий», с. 17–18.

ют [356, р. 30], г/т: 0.5 (0.1–2) → 1 (0.7–2) → 2 (0.7–3). Очевидно, этот быстрый рост обусловлен доминированием минеральной формы вольфрама.

Петрографический состав

Подобно германию, вольфрам нередко тяготеет к витрену, особенно в бурых углях. Например, в узбекских существенно фюзеновых бурых углях W распределен аналогично германию (но не молибдену, распределение которого сильно контролируется содержанием сульфидов): 1820 г/т золы в витренах и только 30 г/т золы – в фюзенах [174]. Сильная концентрация W в витренах отмечена и для болгарских вольфрамоносных бурых углей. В каменных углях США вольфрам также распределен сходно с германием. Так, в пласте Ривер Гем (верхи вестфала-А, штат Кентукки) выделяют нижнюю малосернистую пачку. В ней отмечено относительно повышенное содержание Ge, Ga и W – в образцах, обогащенных витринитом [553].

Положение угля в колонке пласта

Распределение W в колонке угольных пластов, детально изученное на болгарских месторождениях Канина и Пирин, характеризуется резкой неравномерностью. Максимальные концентрации вписываются в характерный для германия «закон Зильберминца» – они тяготеют к контактам угольного пласта с породами почвы, кровли и партингов, причем абсолютный максимум (4333 г/т золы) зафиксирован в пачке угля между двумя партингами. Вверх по разрезу угленосной толщи снижаются и зольность углей, и содержание в них W.

В одной из колонок мощного (15 м) буроугольного пласта Балшенский Софийского плиоценового бассейна содержится W в среднем 23 г/т золы, который распределен следующим образом [128, с. 168], г/т:

| | В золе | В угле* |
|---|--------|---------|
| Нижняя часть пласта (0–5 м), $A^d = 16.7\%$ | 26 | 4.3 |
| Средняя часть пласта (6–10 м), $A^d = 51.7\%$ | 8 | 4.1 |
| Верхняя часть пласта (7–15 м), $A^d = 26.1\%$ | 34 | 8.9 |

* Наш пересчет.

Эти данные показывают сильное накопление W (непропорциональное зольности) в углях верхней пачки, в чем можно видеть проявление сорбционного контактового обогащения.

В нижнеэоценовых вольфрамоносных углях Турции (бассейн Соргун) также наблюдается картина нарастания содержания W от почвы к кровле пласта, подобная той, что описана для болгарских углей, хотя сами авторы почему-то это отрицают [589, р. 307]. Аналогичная картина описана и для узбекских вольфрамоносных углей, лежащих на каолининовой коре выветривания по гранитам. Очевидно, что такой характер вертикального профиля вольфрама свидетельствует о том, что по мере торфонакопления количество поступавшего в торфяник вольфрамоносного материала (взвешенного и растворенного) убывало.

3.10.8. ВОПРОСЫ ГЕНЕЗИСА

Как и в случае германия, распределение вольфрама отличается прихотливостью: рядом расположенные месторождения или даже отдельные

угольные пласты одного месторождения могут сильно различаться по содержаниям вольфрама. Так, в золах нижнеюрских углей Майкюбенского бассейна (Казахстан) находили до 14 г/т W, но содержания выше порога обнаружения зафиксированы только в четырех из исследованных семи угленосных свит [36]. Хотя среднее содержание W в турецких нижнеэоценовых углях бассейна Соргун намного выше кларка для углей, в действительности это обогащение создается за счет одного разреза по малозольному пласту мощностью около 5 м в шахте Yeniceltek, где угли отличаются особо высокими содержаниями вольфрама, достигающими 112 г/т [589, р. 307].

Приведенные материалы свидетельствуют о том, что обогащение углей вольфрамом было в основном сингенетичным и протекало на торфяной или ранней буроугольной стадиях. Можно выделить два варианта такого обогащения:

а) за счет вольфрамоносного петрофонда и холодных ореольных вод вольфрамопроявлений;

б) за счет углекислых или азотных вольфрамоносных термальных вод, связанных с молодым вулканизмом.

Например, считают, что на лигнитовом месторождении Драма в греческой Македонии W поступил в плейстоценовые углеобразующие торфяники из ореольных вод при эрозии сульфидной минерализации в массиве Восточных Родоп, либо при разгрузке в них термальных вод, связанных с позднеэоценовым–олигоценовым вулканизмом и магматизмом [695].

Петрофонд и(или) ореольные воды

Примером накоплений W такого типа могут служить юрские угли Ангреноского месторождения в Узбекистане (размыв вольфрамоносной коры выветривания) и ряд месторождений палеогеновых бурых углей Болгарии. Это угли межгорных прогибов складчатых систем или активизированных молодых платформ, причем сами угленосные толщи везде отчетливо «заражены» вольфрамом, источником которого являются гранитоиды обрамления угольных бассейнов с повышенным кларком W и рядом W-рудопроявлений и месторождений разных генетических типов.

Например, в болгарском месторождении Пирин песчаники содержат около 50 г/т W, а высокозольные углистые сланцы – около 100 г/т, что в 50–100 раз выше кларка W в осадочных породах. В Болгарии большинство вольфрамоносных месторождений расположено в тектонических депрессиях протерозойского фундамента Рило-Родопского массива. Породы фундамента (кислые метаморфиты, граниты, пегматиты) отличаются аномальным геохимическим полем W и несут ряд W-рудопроявлений и месторождений. Считают, что в палеоструктуре последние располагались на небольшом удалении от бассейнов палеогенового угленакопления [87]. Источником вольфрама в плиоценовых бурых углях Софийского бассейна мог быть размыв расположенного поблизости плутона Витоша [128, с. 168]. Обогащение вольфрамом турецких палеогеновых бурых углей бассейна Соргун также считают сингенетичным и связанным с размывом гранодиоритового массива Ёзгат (Yozgat), образующего фундамент угленосного бассейна [589, р. 307].

Поступление W в депрессии могло происходить в составе как терригенного материала, претерпевшего затем выщелачивание в кислых торфяных водах, так и растворенного в поверхностных или грунтовых водах. Вольф-

рамоносные грунтовые воды, несущие до 50–70 мкг/л W, выявлены на площадях вольфрамовых месторождений Кавказа, Средней Азии, Забайкалья и Дальнего Востока [142, с. 156].

Как подчеркивает П.В. Осокин в отношении вольфрамоносных углей Северной Монголии, *«каким бы способом вольфрам ни отлагался в углях Ваганурского месторождения, источником этого элемента несомненно служили рудопроявления вольфрама бортовых обрамлений Табунсубатунской впадины»* [179, с. 116].

Субсинхронный вулканизм

Вольфрам мог поступать в торфяные (или буроугольные) пласты или в щелочных гидротермах, или в составе пирокластики.

Щелочные гидротермы

Примерами гидротермального накопления вольфрама могут служить некоторые месторождения бурых углей российского Дальнего Востока, Болгарии, Турции и некоторых других регионов. На территориях с вольфрамоносными углями известны щелочные термы, обогащенные вольфрамом (а также Ge, Be и некоторыми другими анионогенными элементами). В Родобах такие термы, существующие по соседству с вольфрамоносными угольными месторождениями, по-видимому, унаследованы еще с палеогена [87]. Термальные воды, подобные родопским и несущие до 300 мкг/л W, выявлены на Памире, Тянь-Шане, российском Дальнем Востоке, в Саянах и Забайкалье [142, с. 158–159]. Поэтому исследователи российских германий-угольных месторождений предполагали, что W, подобно Ge, имеет «эксталятивно-осадочную» природу и поступал в палеоторфяники в составе низкотемпературных термальных вод [137].

В дальнейшем, в отношении металлоносных углей Приморья В.В. Середин развил концепцию сингенетического и раннеэпигенетического *эксфильтрационного* обогащения вольфрамом – аналогично механизму, предложенному им для Ge и REE: *«Эксфильтрационное поступление W с вулканогенными флюидами и амагматическими азотными и азотно-углекислыми водами характерно для обогащенных вольфрамом германиеносных углей. Особенности его распределения в профиле таких пластов и их значительная мощность указывают на функционирование вольфрамоносных минеральных источников на стадиях торфонакопления и диагенеза ОВ»* [245, с. 507].

По данным опробования 12 угольных месторождений Японии (271 секционная проба по 83 вертикальным профилям), вольфрам обнаружен только в 5 из них. В двух месторождениях содержания W (г/т) нижекларковые (0.3–1.3), в одном повышенные (16) и в двух месторождениях о-ва Хонсю резко аномальные: 158 (Игу) и 187 (Мино) [570]. Заметим, что вольфрамоносны только бурые угли. Поскольку в этих же углях отмечаются аномальные содержания Ge и Mo, можно думать, что причиной обогащения являются неогеновые вулканогенные гидротермы.

Таким образом, вулканогенное накопление вольфрама в бурых углях, субсинхронное угленакоплению, контролировалось теми же факторами, которые определяли размещение вольфрамоносных термальных вод.

Согласно С.Р. Крайнову, последние размещаются в зонах *«древних (герцинских киммерийских, ларамийских) структур, прошедших стадию кон-*

солидации в доальпийское время и дислоцированных в альпийское», а также во внешних зонах поясов альпийской складчатости. «Внутри этих зон термы с максимальными содержаниями вольфрама формируются в узлах их пересечения или совпадения с металлогеническими провинциями с вольфрамовой специализацией. Именно к таким узлам приурочены вольфрамоносные термы Зеравиано-Гиссарской структурной зоны Западного Тянь-Шаня..., Центрально-Памирской структурной зоны..., Хингано-Буреинской зоны Дальнего Востока..., а также Родоп в Болгарии» [142, с. 160–161].

Наличие современных вольфрамоносных гидротерм и ореольных вод не исключает и того, что процессы обогащения углей W могли продолжаться в эпигенезе – при поступлении вольфрамоносных вод в угленосные толщи на бурогольной стадии; впрочем, реальность этих процессов оценить трудно. В то же время процессы современного выветривания угленосной толщи, как показывает пример болгарского месторождения Пирин, ведут к частичной потере вольфрама углями.

Вольфрамоносная пирокластика?

В карбоновом угле пласта Dean, ЮВ Кентукки, опробованном на мощность 112.5 см шестью секциями (отвечающими петрографическим пачкам) содержится W в среднем 6 г/т золы. Наибольшее содержание отмечено в третьей сверху пачке (23 см) с самой низкой зольностью (2.41 %), несущей W 21 г/т золы [644]. Поскольку пласт Dean коррелируется с пластом Fire Clay, имеющим прослой тонштейна-флинткля,azole которого отмечались геохимические аномалии многих элементов-примесей [552], накопление вольфрама также может быть связано с пирокластикой.

Повышенное содержание W в золе болгарских угольных включений в олигоценовых туфах (д. Тополово, Восточные Родопы) [456], по аналогии с Мо (которого в туфах очень много – 98 г/т), можно приписать повышенному геохимическому фону W. К сожалению, содержаний W в туфах не приведено.

3.10.9. ПОВЕДЕНИЕ W ПРИ СЖИГАНИИ УГЛЕЙ

При сжигании углей вольфрам, по-видимому, ведет себя как летучий элемент. Так, при сжигании углей Австралии в бойлерных отложениях было обнаружено до 4000 г/т W при содержаниях в исходных углях около 9 г/т [380]. Некоторой подсказкой в отношении вероятных форм W могут служить данные по высокотемпературным (≥ 400 °C) магматогенным флюидам вулканических областей [273, с. 94], где доминирующей формой W в газовой фазе являются вольфрамовая кислота H_2WO_4 и оксихлорид WO_2Cl_2 ; в интервале T 600–350 °C устойчива твердая фаза ферберита $FeWO_4$, а при < 150 °C – тунгстита H_2WO_4 .

Мы располагаем данными о распределении W в зольных отходах при сжигании углей на ТЭС России [26, с. 106], Голландии [657], Турции [586, 587, 691], Испании [636, 714, р. 338], США [339, 409, 644] и Бразилии [703].

Есть также данные о гранулометрической и фазовой дифференциации вольфрама в зольных уносах [106, с. 132; 565] и о выщелачивании W из уносов [64, 636, 703].

Например, зольный и сернистый суббитуминозный уголь в СВ Испании содержит 1.2 г/т W [636, р. 412]. При сжигании на 1050 МВт ТЭС W следующим образом распределяется в отходах (г/т и % от исходного содержания в угле⁶⁰):

3.1 (золашлак, 25) \Rightarrow 4.5 (уносы, 58) \Rightarrow эмиссия, 17.

Ощутимое обогащение уносов вольфрамом наряду со значительной (определенной по разности) эмиссией, подсказывает, что вольфрам сильно концентрируется в тончайшей фракции уноса («проскоке»). Альтернативой является допущение газовой эмиссии вольфрама, что представляется менее вероятным.

В зольных отходах Ново-Иркутской ГРЭС, сжигающей юрские бурые угли Азейского месторождения, установлены околосларковые содержания W, которые распределяются следующим образом [26, с. 106], г/т:

| | |
|---|--------|
| Зольный унос на электрофилтрах (3 зоны) | 2.2–30 |
| Шлак форкамеры | 3.0 |
| Золоотвал | 3.3 |

Эти цифры показывают, что концентрация W в уносе может в 10 раз превысить его содержание в шлаке.

Во фракции зольного уноса 100–200 мкм на ТЭС Bull Run (штат Теннесси, США) было установлено концентрирование W в силикатной фракции [565], г/т:

| | |
|--|---|
| Стекловатая фаза (экстракция 1 % HF) | 4 |
| Муилит-кварцевый остаток экстракции | 1 |

Такое распределение объясняется, очевидно, тем, что коэффициент распределения W между кристаллической муилитовой фазой и расплавом меньше единицы: $K_p^W = (W)_{тв}/(W)_{ж} < 1$.

В составе существенно магнетитовых шариков (средний диаметр 28.9 мкм) из зольного уноса Зуевской ГРЭС, работающей на углях марки К, содержится до 19.5 г/т W [106, с. 132]. Очевидно, что часть W захватывается каплями магнетитового расплава из газовой фазы.

В экспериментах по низкотемпературному озолению (550 °С) 10 стандартных образцов углей Аргоннской национальной лаборатории США, на фоне частичной потери вольфрама (10–20 % от исходного количества) в палеоценовом суббитуминозном угле Wyodak была обнаружена прибавка W, что выглядит парадоксальным. Исследователи пришли к выводу, что W, подобно Вг и Se, *ресорбировался* низкотемпературной золой из горячих газов [479, р. 758]. Наиболее подходящим сорбентом мог быть CaO, образующий с W вольфрамат.

3.10.10. ВЫВОДЫ

1. Кларк W (г/т) в углях составляет 1.3 ± 0.3 (уголь) и 6.0 ± 1.7 (зола), 1.0 ± 0.11 (уголь) и 7.8 ± 0.6 (зола) для бурых и каменных углей соответственно. При среднем содержании в золе ~ 6.9 г/т W аттестуется как углефильный элемент (зольный КК ~ 4).

2. Распределение W в углях очень похоже на распределение Ge. Характерны сильное тяготение W к витреновому гелифицированному веществу, обеднение фюзенов, «закон Зильберминца», обогащение маломощных пла-

⁶⁰ Цифры приблизительные, так как сняты нами с графика [636, р. 412].

стов, накопление в угольных включениях. Вместе с тем доминирование в природных водах анионных форм W (вольфрамов) создает некоторую проблему для истолкования природы формы $W_{орг}$, несомненно существующей в углях. По аналогии с Mo и V можно предполагать формирование в кислой среде катиона WO_2^{2+} , а также, быть может, и возможность поглощения анионных форм вольфрама сорбционной золой. Также по аналогии, вероятно, можно допускать и частичное восстановление W(VI) до W(V) и формирование катиона WO_2^+ .

3. Формирование вольфрамоносных углей, обогащенных вольфрамом на 1–2 порядка против кларка, было в основном сингенетическим. Вольфрам мог поступать в палеоторфяники в составе а) вольфрамоносных взвесей или б) в поверхностных и грунтовых ореольных водах вольфрамовых эндогенных месторождений. Важным фактором могла быть разгрузка в торфяники щелочных вольфрамоносных терм, связанных с молодым вулканизмом. Те же источники могли поставлять W и в эпигенезе, хотя для изученных к настоящему времени вольфрамоносных углей более вероятно сингенетическое обогащение.

Большинство вольфрамоносных углей мел-палеогенового возраста имеют сходную геологическую позицию. Они залегают в межгорных впадинах складчатых систем и активизированных молодых платформ, находясь при этом в областях вольфраморудной металлогении, для которых весьма характерно наличие щелочных вольфрамоносных терм. Сами угленосные отложения обычно также «заражены» вольфрамом.

4. Учитывая, что в России имеются месторождения углей с содержаниями вольфрама, удовлетворяющими нормативу для попутного извлечения (1000 г/т золы), такие угли могут представить промышленный интерес.

5. Вольфрам в углях (по крайней мере в околоскларковых концентрациях) не представляет опасности для окружающей среды.

3.11. УРАН

Еще в 1875 г. в меловой свите Ларами, на угольном месторождении Олд-Лейден к СЗ от Денвера, штат Колорадо, была описана гидротермальная урановая минерализация (карнотит), которую можно считать родственной с соседними жильными проявлениями настурана. Несмотря на столь раннее открытие, картина геохимии U в углях представляется парадоксальной. С одной стороны, количество работ по U весьма значительно⁶¹, а с другой – кларковая геохимия U изучена слабо и кларк U в углях оценен весьма приблизительно. Такое положение сложилось исторически и было обусловлено интересом исследователей исключительно к аномально ураноносным углям – тогда как угли с околоскларковыми содержаниями U оставались в тени. Поэтому для урана – как ни для какого иного элемента – наблюдается разительный контраст между уровнем разработки «кларковой» и «рудной» геохимии.

Поскольку до изобретения атомного оружия геохимия U в углях ни у кого не вызывала интереса, на довоенные годы приходится всего три работы по U в углях, причем две из них – в связи с изучением радиоактивности уг-

⁶¹ Хотя, конечно, вопреки мнению Д. Свейна [768], несопоставимо с числом работ по германию.

лей Донбасса и Кузбасса [37, 38]. Положение в корне изменилось в 1945 г.: из элемента № 92 в Менделеевской таблице уран для геохимиков большинства развитых стран внезапно превратился в «элемент № 1»... Это обусловило невиданный размах геологических исследований, так или иначе связанных с поисками урана. Поэтому с конца 1940-х и до конца 1960-х гг. геологические службы ведущих мировых держав были охвачены настоящей урановой лихорадкой, причем в странах Восточного блока работы были почти тотально засекречены, а на Западе – хотя и публиковались, но с определенными купюрами в отношении ресурсов. Наиболее глубокие исследования проблем рудогенеза U в углях выполнены американскими и русскими геологами (см. обзор: [329]).

Современный очерк геохимии U в углях опубликован в монографии [328, с. 146] и в отдельной брошюре [329]; ниже приведены основные выводы.

1. Несмотря на многолетнее изучение месторождений ураноносных углей, которым посвящено основное число публикаций, кларковая геохимия U в углях изучена довольно слабо. Кларк U в углях составляет 2.9 ± 0.3 г/т (бурые угли) и 1.9 ± 0.1 (каменные), а зольные кларки соответственно – 16 ± 2 и 15 ± 1 г/т. Если принять кларк урана в осадочных породах равным 3.4 г/т [68], то величина зольного КК (коэффициента углефилльности) для U составит $16/3.4 = 4.7$, что характеризует уран как углефилльный элемент.

2. Важнейшей эмпирической закономерностью кларкового распределения U является приуроченность аномальных содержаний (превышающих кларковый уровень в несколько раз) к высокозольным углям или чаще – к углистым породам с зольностью 60–80 %. Это означает, что сорбционный оптимум для U достигался лишь при весьма сильных подщелачиваниях кислой среды торфяника, очевидно, при более высоких pH, нежели у многих других углефилльных элементов.

Важно подчеркнуть, что щелочная среда необходима для протекания реакции меланоидинообразования, а меланоидины (белково-углеводные комплексы с обилием активных функциональных групп) – превосходный сорбент урана.

Напротив, при нормальном торфогенном процессе в кислой среде основная часть U удерживается в растворе в форме фульватов и на торфе не сорбируется. Таким образом, аномалий U на околокларковом уровне можно ожидать, во-первых, при существенных подщелачиваниях среды, вплоть до нейтральных значений, и, во-вторых, при наличии азотистых соединений (примесь аквагенного «сапропелевого» ОВ), делающих возможной реакцию меланоидинообразования.

3. В углях присутствуют формы $U_{орг}$ и $U_{мин}$, причем первая, как правило, более ранняя, с тенденцией перехода во вторую с течением времени. В бурых углях форма $U_{орг}$ представлена гуматами уранила, в каменных она имеет, по-видимому, реликтовый характер и представлена уран-органическими конденсированными соединениями.

4. Специфическим свойством урана, отличающим его от других углефилльных элементов, является радиоактивность. Это приводит к двум важным следствиям. Во-первых, в результате длительного альфа-облучения угольное ОВ сильно изменяет свои химические и физические свойства: оно дегидрогенизируется, повышаются его твердость и отражательная способность, в структуре появляются кластеры алмазоподобного типа. Во-вто-

рых, излучение U вызывает радиолитическое окисление окружающего $ОВ$ и параллельное восстановление $U(VI)$ до $U(IV)$.

5. Среди рудных концентраций U в углях выделяют два генетических типа: сингенетический и эпигенетический. Основное промышленное значение имеет второй тип, связанный с выветриванием угленосных толщ и часто имеющий окислительную эпигенетическую зональность.

6. В свою очередь эпигенетические месторождения урана в углях могут быть разделены на три геолого-промышленных типа: *дакотский* (тип грунтового окисления), *колорадский* (ролловый или песчаниковый) и *киргизский*, представляющий собой комбинацию двух первых, в котором оруденение дакотского типа бедное, а оруденение роллового типа – богатое. Сценарий эпигенетической урановой минерализации в углях может быть и очень простым, как в случае лигнитов Дакоты и Монтаны, так и крайне сложным – как в случае необыкновенно длительного и многоэтапного формирования зон пластового окисления киргизского типа. Судя по последним данным, полученным для российских металлоносных углей Приморья, по-видимому, можно выделить еще один генотип уран-угольных месторождений – *лузановский*, в котором оруденение, по представлениям В.В. Середина [245], имеет вулканогенно-гидротермальную (эксфильтрационную) природу.

7. Эпигенетические концентрации U являются гидрогенными, так как жестко контролируются современными или древними гидрогеологическими факторами: проницаемостью вмещающих пород, скоростями движения подземных вод и содержаниями в них урана. Водопроницаемость толщ контролировалась как первичными фациальными факторами (гранулометрическим составом отложений), так и вторичными – тектоническими. Таковы наиболее известные эпигенетические инфильтрационные месторождения U в бурых или молодых каменных углях Запада США, пространственно тесно связанные с региональным несогласием в подошве олигоценовых (или миоценовых) туфогенных песчаников с повышенным содержанием урана. В более древних месторождениях киргизского типа накопления U сформировались даже при околофоновых его концентрациях в водах, ибо низкая интенсивность поступления U к геохимическому барьеру (угольному пласту) могла компенсироваться огромной длительностью процесса (десятки миллионов лет). Экзогенные эпигенетические накопления U в углях особенно характерны для угленосных толщ, подвергшихся глубокому выветриванию в зоне аридного климата с повышенными содержаниями U в природных водах. Как показали исследования российских геологов, промышленно важные эпигенетические концентрации U в углях накапливались в слабокислых или нейтральных средах (pH 6.5–8.5) при отрицательных значениях Eh в интервале от 0 до минус 150–170 мВ.

В Приморье формирование урановой минерализации углей связывают с эпизодами молодого вулканизма [245].

8. Сингенетические месторождения U в углях, обязанные его накоплению в палеоторфяниках, встречаются значительно реже, причем первичное распределение U в них в той или иной мере искажено наложенными процессами. Уран мог привноситься поверхностными и подземными водами – как холодными, так и термальными. Благоприятным фактором оруденения считается развитие в обрамлении палеоторфяников кор выветривания по

кислому субстрату (с повышенным субкларком U), либо поступление в торфяники ореольных вод U-рудопроявлений, а также вулканизм, субсинхронный торфонакоплению. С последним могут быть связаны термальные щелочные воды, привносившие в палеоторфяник не только U, но также Ge и элементы-гидролизаты – Be, W, Y, Zr, Nb.

9. Многолетнее экспериментальное изучение механизма связывания U торфяным и угольным ОВ показало сложность и стадийность этого процесса. Лишь на начальных стадиях взаимодействия формы $UO_2^{2+} \cdot aq$ (типичной для торфяников) с гумусовым ОВ оно имеет характер ионного обмена с образованием соединений типа гуматов и фульватов уранила. В дальнейшем в твердой фазе развиваются сопряженные процессы восстановления сорбированного U(VI) до U(IV) и окисления ОВ с выделением U(IV) в форме микроминералов – свободных оксидов UO_2 . Природа этих процессов радиолитическая, а сами они имеют самопроизвольный цепной характер с поглощением из раствора новых порций U(VI). Это делает процесс захвата урана на ОВ самоподдерживающимся и в итоге может приводить к мощнейшему концентрированию U в ОВ.

10. При сжигании углей с околоскларковыми содержаниями урана он либо почти не фракционируется между шлаком и зольным уносом, либо незначительно накапливается в уносе, что создает потенциальную возможность эмиссии урана с наиболее тонкой фракцией уноса. Однако имеющиеся оценки токсичности и радиационной опасности от сжигания таких углей не вызывают опасений.

11. Совершенно иная ситуация складывается при сжигании аномально ураноносных углей. Предварительные оценки показывают, что при сжигании углей для бытовых целей содержания U всего лишь в три-четыре раза выше кларковых уже могут представлять опасность для здоровья людей. Хотя при промышленном сжигании углей на ТЭС предельно допустимые содержания U выше, но, по-видимому, и они не должны превышать кларковый уровень больше, чем на один порядок.

Некоторые новые данные

За период подготовки и публикации очерка «Уран» [328, с. 146] и монографии «Уран в углях» [329], нам стали доступны довольно многочисленные дополнительные данные о содержаниях U:

в торфяных месторождениях Западной Сибири [223, с. 526]; в углях Минусинского бассейна [9]; в молодых бурых углях Западной Сибири [299, с. 672; 334, с. 557]; в миоценовых бурых углях Раковского месторождения в Приморье, на Лузановском германий-угольном проявлении (в пределах Павловского миоценового буроугольного месторождения Приморья) [245, с. 471, 477];

в юрских бурых углях Ангренского месторождения Узбекистана [120, 245, с. 471]; в различных угольных месторождениях Болгарии [86, 444]; в плейстоценовых [695] и верхнемиоценовых лигнитах Греции [699, р. 264–266]; в зоне окисления меловых углей Монголии [679]; в углях Китая [415–417, 557, р. 45; 832, 834, р. 55–56]; в карбоновых углях Кентукки и Индианы [644, 652].

Появилась и новая экологическая информация: о поведении урана при сжигании на ТЭС углей Испании [791, р. 1567, 1574], Бразилии [703, р. 5] и в золоотвалах Березовской ГРЭС, сжигающей ураноносные юрские бурые угли Канско-Ачинского бассейна [177].

3.12. РЕНИЙ

Это ультраредкий элемент с кларком земной коры, не превышающим 0.001 г/т. Все работы по рению в углях связаны с русской геохимической школой, что отмечено и в сводке Д. Свейна [768].

3.12.1. РЕНИЙ В УГЛЯХ УЗБЕКИСТАНА, РОССИИ И УКРАИНЫ

Первое упоминание о Re в углях в концентрации 0.084–0.328 г/т появилось в русской печати в 1961 г. [147]. В богатых сульфидами матовых углях Ангренского месторождения (Узбекистан) нашли 0.08 г/т Re, а в блестящих малозольных – 0.29 г/т [209]. Другие анализы углей этого месторождения показывали 0.17 г/т [16] и 0.2–4 г/т [119, с. 49]. Таким образом, ангренские угли обогащены рением на 2–3 порядка против кларка. В дальнейшем Ю.Е. Баранов определил Re в одном образце сахалинского угля (0.39 г/т, Новиковское месторождение германиеносных углей), а А.З. Юровский опубликовал данные о содержании Re в углях Донбасса [335]. Обсуждая данные Ю.Е. Баранова, В.В. Середин считает необходимым дополнительное обследование известных месторождений германиеносных углей на предмет их возможной рениеносности [245, с. 506].

По некоторым данным, содержание Re в российских бурых углях может достигать 20 г/т [217], а на инфильтрационных урано-угольных месторождениях – таких колоссальных значений, как 200–400 г/т [115, с. 93])⁶². Появились также данные о присутствии Re в сульфидах и витрене [154, 217, 303].

По 18 пробам, представляющим угли марок Г и Д в 13 шахтах Донбасса, содержания Re составили 0.2–0.8 г/т, а в концентрате (с зольностью 8 %) длиннопламенных углей шахты Привольнянская Южная содержание Re достигало 4 г/т [335].

3.12.2. ОЦЕНКИ УГОЛЬНОГО КЛАРКА

Поскольку публиковались только анализы с аномальными содержаниями Re, то при отсутствии методики определения Re в околокларковых концентрациях оценка угольного кларка могла быть сделана сугубо условно.

В частности, фоновое содержание рения в углях бывшего СССР В.Р. Клер оценивал цифрой 0.06 г/т. Эта оценка сделана в предположении, что в углях выдерживается кларковое для эндогенных сульфидных месторождений отношение $Re:Mo = 1:100$, но сопровождается оговоркой: «указанный уровень содержаний справедлив при условиях, если отмеченное соотношение Re/Mo сохраняется и для бедных рением углей» [115, с. 94].

Если верить этим оценкам, то кларк Re в углях на целый порядок превышает его кларк в земной коре. В этом случае мы должны аттестовать Re как высокоуглефильный элемент, что как будто подтверждается средними данными М.Я. Шпирта с сотрудниками о распределении Re по плотностным фракциям углей. Согласно этим данным, при фракционировании

⁶² Эти данные вызывают некоторые сомнения; во всяком случае, максимальное содержание, приведенное в статье М.Ф. Максимовой и Е.М. Шмариовича [154], на порядок более низкое (52 г/т).

углей бывшего СССР «приведенные концентрации» Re (г/т) в высокозольной (> 1.7 г/см³) и низкозольной (< 1.7 г/см³) фракциях колебались в пределах 0.75–1.0 и 1.0–2.9 соответственно, в золе низкозольной фракции от 1.8 до 6.6, а доля Re, вносимая в уголь высокозольной фракцией, находится в пределах от 50 до 63 % [302, с. 189]. Эти данные действительно характеризуют Re как высокоуглефильный элемент (максимальный зольный КК = 6.6).

В юрских антрацитах Назар-Айлоковского месторождения Таджикистана содержания Re в золе малозольных ($A^d = 3.2$ %) и высокозольных ($A^d = 17.9$) углей соизмеримы: 2.1 и 3.3 г/т, что указывает на присутствие форм Re_{org} и $Re_{мин}$ [46].

В последние годы появились новые определения Re методом ИНАА на уровне 10^{-3} г/т (мг/т), по-видимому, заслуживающие доверия. Судя по этим данным, угли в самом деле содержат рения по крайней мере не меньше, чем вмещающие породы. Так, четыре анализа золы канадских нижнемеловых лигнитов формации Mattagami (Северное Онтарио) методом ИНАА показали содержания Re < 1 , < 1 , 3 и 5 мг/т, что в общем выше, чем во вмещающих породах (< 1 мг/т) [621].

3.12.3. РЕНИЕНОСНЫЕ «ЛИГНИТЫ» ИСПАНИИ

В 1960–1970 гг. исследования рениеносных палеогеновых «лигнитов» были проведены в Испании [524, 645–648]. Геохимия рения и урана изучалась в лигнитоносной толще песчаников Гранады (площадь Арена-дель-Рей) и в существенно карбонатной лигнитоносной толще впадины Эбро. В лигнитах из песчаников, где Re и U считают сингенетичными, средние содержания Re в золе ($A^d = 45$ %) достигают 1.08 г/т (0.24–2.28), а в лигнитах из существенно карбонатной толщи – 9 г/т [331, с. 116]. Более детальное изучение распределения Re на шахте Трес Амигос [648] показало, что металлы скопляются у кровли пластов, а на площади обогащает отдельные участки залежей протяженностью в первые метры. Например, при среднем содержании Re в пласте Нижний 0.35 г/т, у кровли было 0.94, а у почвы – 0.06, что может указывать на эпигенетический привнос Re в пласт со стороны кровли.

Однако необходимо заметить, что испанские «лигниты», по-видимому, содержат значительную примесь аквагенного (битуминозного) ОВ и, может быть, близки к горючим сланцам. Об этом может свидетельствовать их тесный парагенезис с карбонатными породами и очень высокая зольность многих пластов, столь характерная для горючих сланцев. В этом случае накопления Re в испанских «лигнитах» становятся понятнее, так как известно, что Re может претендовать на звание «элемента № 1» для черных сланцев; он является также характернейшим элементом нефтей и битумов [330, с. 170–176]. Эти (пока предварительные) соображения подсказывают, что при прочих равных условиях накопления Re следует ожидать в углях с примесью сапропелевого материала, а также, быть может, в липтобиолитовых разновидностях гумусовых углей [331].

Нельзя исключить также вклада биогенной фракции $Re_{био}$. Дело в том, что хотя Re не был обнаружен в золе мхов и сосудистых растений, в одном образце последних все же было зафиксировано ураганное содержание Re – 1500 г/т золы [740].

3.12.4. Re в ИНФИЛЬТРАЦИОННЫХ УРАНО-УГОЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ

Помимо Ангренских углей, рений был обнаружен в урано-угольных инфильтрационных месторождениях Средней Азии в ассоциации с U, Mo, Se, Ag, Zn, Ge, Co, Pb и некоторыми др. [154].

На одном из таких месторождений⁶³, для которого приведены схематизированные⁶⁴ колонки трех скважин, хорошо проявлена эпигенетическая «рудоконтролирующая зональность», наиболее полно представленная в скв. 1, где она охватывает весь угольный пласт с породами почвы и кровли [154, с. 73, фиг. 2]. Здесь развиты (сверху вниз) три зоны, в которых можно выделить более дробные подзоны (табл. 73).

1. **Зона окисления.** Охватывает континентальные, интенсивно лимонитизированные песчано-гравийные отложения, с размывом лежащие

Таблица 73

Распределение рения в профиле эпигенетической зональности на Нижне-Илийском (?) урано-угольном месторождении

| Порода | Число анализов | Содержание Re, г/т | |
|---|-------------------|--------------------|---------|
| | | Пределы колебаний | Среднее |
| Зона окисления | | | |
| Песчаник | 5 | < 0.005 | — |
| Переходная зона | | | |
| Уголь (подзона I) | 11 | 0.0068–0.8 | 0.02 |
| Уголь (подзона II) | 39 | 0.34–28 | 4.2 |
| Зона восстановления, подзона III | | | |
| Уголь (богатая руда) | 38 | 0.01–52 | 9.5 |
| Уголь (бедная руда) | 37 | < 0.005–13 | 2.5 |
| Глина в почве расщепленного пласта (бедная руда) | 2 | 2.7–13 | 7.8 |
| Кора выветривания (бедная руда) | 2 | 2–4 | 3 |
| Зона восстановления, подзона IV | | | |
| Уголь | 29 | 0.0068–18 | 0.79 |
| Глина в почве расщепленного пласта | 2 | 0.015–6.2 | 3.1 |
| Кора выветривания | 5 | 0.01–10 | 5 |
| Неизмененные породы | | | |
| Уголь | 1 | 0.0068 | |
| Кора выветривания | 2 | < 0.005–0.035 | |

⁶³ Судя по описанию, можно предположить, что речь идет о Нижне-Илийском месторождении в Казахстане, где урановое оруденение локализовано в верхней части четырехметрового пласта бурого угля среднеюрского возраста. Согласно А.С. Сергееву [240, с. 222–233], обобщившему в учебном пособии как опубликованную литературу, так и некоторые неопубликованные данные советских исследований, средние содержания Re в кондиционных урановых рудах составляют здесь 1.1 г/т, что в общем не противоречит данным табл. 73.

⁶⁴ Без масштаба.

на угольный пласт. Содержания урана и его спутников здесь околоскарповые.

2. Переходная зона. Охватывает верхнюю часть угольного пласта, а на участках его выклинивания – пласт целиком. В ней выделяются две подзоны: верхняя (I) – сосуществуют оксиды железа и пирит и нижняя (II) с резким преобладанием пирита. В верхней подзоне уранового оруденения еще почти нет, а в нижней – имеется слабое оруденение.

3. Восстановительная (рудная) зона. В ней также выделяются подзоны верхняя (III) и нижняя (IV). В верхах подзоны III сосредоточены богатые руды, а в низах – бедные. Подзона IV представляет собой первичный ореол рассеяния под рудным телом. Здесь содержания U не превышают 0.00n %, и только эпизодически отмечаются аномалии его элементов-спутников.

Под угольным пластом лежит кора выветривания пород фундамента. В местах выклинивания угольного пласта урановое оруденение захватывает частично и кору выветривания.

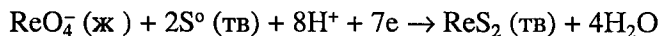
Как видно из табл. 73, наивысшая концентрация Re (в среднем 9.5 г/т при максимальном 52 г/т) отмечена в угле с наиболее богатым урановым оруденением, т. е. в верхах восстановительной подзоны III.

3.12.5. ФОРМА НАХОЖДЕНИЯ

Уже в пионерных работах В.В. Кузнецовой и А.А. Саукова [147], Н.И. Разенковой и В.В. Кузнецовой [209] было показано, что в ангрениских существенно фюзинитовых углях распределение Re существенно отличается от распределения Мо, хотя ранее Re считали полным геохимическим аналогом Мо. Рений не накапливался в сульфиде (где концентрировался Мо), и был связан с угольным ОВ гораздо слабее, чем Мо. Связь Re с угольными ГК, по-видимому, имела ионообменный характер, так как значительная его часть (до 62 % в блестящих и до 96 % в матовых углях) извлекалась в водную вытяжку [147, 209]. Опыты по сорбции Re на ионообменных смолах показали, что он может отчасти связываться с карбоксильными группами и значительно слабее с гидроксильными, но оба процесса выражены у него гораздо хуже, чем у Мо [147].

В дальнейшем при изучении эпигенетических урано-угольных месторождений стало очевидным, что уголь является восстановительным барьером для перренат-иона: Re концентрируется на восстановительном барьере скорее всего в сульфидной форме – в низах «переходной» и в верхах «восстановительной» (рудной) зон.

Принимая интервал концентраций Re в пластовых водах в пределах $1.8 \cdot 10^{-8}$ – $1.9 \cdot 10^{-6}$ г/л (10^{-10} – 10^{-8} моль/кг H_2O) можно рассчитать Eh осаждения сульфида рения по уравнению окислительно-восстановительной реакции «перренат-ион–сульфид»:



Расчеты дают:

$$Eh = (+167) - (+150) \text{ Мв для pH } 6, \quad Eh = (+32) - (+15) \text{ Мв для pH } 8.$$

«Таким образом... восстановление рения до дисульфидной формы должно происходить... в основном при низких положительных значениях редокс-потенциала... Расчетная полоса осаждения рения из пластовых

вод в виде ReS_2 находится ниже линии равновесия гидрогетит–пирит и занимает промежуточное положение между полосами осаждения селена (в элементной форме) и молибдена (в виде MoS_2), локализуясь внутри широкой полосы восстановления урана... Осаждение рения из пластовых вод на восстановительном барьере может происходить при значениях редокс-потенциала, обеспечивающих переход в твердую фазу урана, и не требует столь резкого снижения Eh , как при формировании молибденовой минерализации... Можно полагать, что причина хорошо известной в геологии тесной ассоциации рения с сульфидами молибдена кроется не в совпадении термодинамических условий восстановления обоих элементов, а скорее в способности к неограниченному изоморфизму ReS_2 и MoS_2 в рудах» [154, с. 77].

Заметим, однако, что если бы рений садился в сульфидной форме, то следовало бы ожидать накоплений его в пиритах, чего в действительности не наблюдается. Поэтому, несмотря на убедительность приведенных выше термодинамических данных, они все же не дают точного ответа на вопрос о форме нахождения рения в урановых рудах. Поэтому М.Ф. Максимова и Е.М. Шмариович высказываются на этот счет амбивалентно: «Отсутствие прямой корреляции рения с молибденом и его накоплений в дисульфидах железа может свидетельствовать о том, что формой выделения рения является самостоятельный сульфид ReS_2 , или же рассматриваемый элемент связан с органическим веществом» [154, с. 78].

Все косвенные данные свидетельствуют о непрочности связи Re с угольным ОВ: постоянное присутствие Re в шахтных водах (Донбасс), в пластовых водах угленосной толщи (Ангрен), а также в технологических водах обогатительных фабрик в концентрациях, представляющих промышленный интерес (в Донбассе – до 0.6 г/т [115, с. 94]). При подземной газификации Ангренских углей Re был обнаружен в водных конденсатах [115, с. 94]).

3.12.6. ПОВЕДЕНИЕ Re ПРИ СЖИГАНИИ УГЛЕЙ

При сжигании углей на российских ТЭС, согласно экспериментальным данным, вынос Re в газовую + аэрозольную фазы из высокотемпературной зоны топки составляет для слоевых (факельно-слоевых) топок (с коэффициентом шлакоудаления = 0.8) 96–98 % [302, с. 193]. Таким образом, рений обладает исключительно высокой летучестью, и, по-видимому, при конденсации из газовой фазы должен сильно обогащать зольные уносы, что представляет промышленный интерес.

Заметим, что согласно российскому нормативу 1996 г., в качестве «минимального содержания, определяющего возможную промышленную значимость товарных энергетических углей», принято содержание Re 0.1 г/т угля и 0.5 г/т золы [89, с. 14], но согласно В.В. Середину [245], бортовое содержание Re на целый порядок выше: 1 г/т угля.

3.12.7. КРАТКИЕ ВЫВОДЫ

1. Геохимия Re в углях пока не изучена, так как для его определения на околосларковом уровне нужны особые методы анализа.

2. Выявленные к настоящему времени ренийеносные угли содержат Re в концентрациях на 2–3 порядка выше кларковых, от 0.1 г/т до первых г/т угля.

3. Хотя допускается присутствие Re в терригенном НОВ углей, не вызывает сомнения наличие в рениеносных углях формы $Re_{орг}$. По-видимому, Re связан с угольным ОВ непрочными ионообменными силами, что объясняет легкую выщелачиваемость его подземными и поверхностными водами. Некоторые аналогии с положением Re в черных сланцах [330] указывают, что часть Re в углях могла бы содержаться в их битуминозных компонентах. Другой аутигенной формой рения может быть его сульфид ReS_2 .

4. По-видимому, уже можно говорить по меньшей мере о трех генетических типах концентраций рения в углях: узбекском, испанском и казахстанском.

В *узбекском типе* рений, по-видимому, сингенетичен, его накопление в углях связано с повышенным кларком рения в петрофонде. Выщелоченный из терригенного материала рений мог фиксироваться в торфяниках на восстановительном барьере в органической или сульфидной формах.

В *испанском типе* рений также сингенетичен; его накопление, по-видимому, связано с существенной примесью битуминозного (сапропелевого) ОВ, обладающего исключительно высоким сродством к рению.

В *казахстанском типе* он тесно ассоциируется с ураном и его спутниками в инфильтрационных месторождениях «типа пластового окисления». Растворенный в кислородных водах Re в виде перренат-иона мог фиксироваться в буроугольном пласте на восстановительном барьере в органической или сульфидной формах.

5. В связи с недавними русскими открытиями рениеносных фумарол на Курилах [741], реальным может оказаться сингенетичное накопление рения в торфяниках вулканических областей или в соответствующих молодых углях – в орогенных впадинах с синхронным вулканизмом. Здесь рений может ассоциироваться с In, Ge, Mo, Bi и некоторыми другими элементами, обогащающими вулканические эксгальции.

6. Вопрос о форме нахождения рения в углях до сих пор точно не выяснен, для этого следует провести микрозондовые исследования рениеносных углей.

7. В связи с большой ценностью Re, угли могли бы представить его реальный сырьевой ресурс. Наиболее перспективны урано-угольные месторождения; кроме того, следовало бы проверить на содержание рения ряд месторождений бурых углей межгорных впадин, находящихся в тесной ассоциации с вулканогенными отложениями.

ТИПИЧНЫЕ АНИОНООБРАЗУЮЩИЕ ЛИТОФИЛЫ: В*, Р*, F*, Cl⁻¹, Br, J

4.1. БОР

История открытия бора в углях связана с именем В. Гольдшмидта. В 1932 г., в статье с К. Петерсом он привел первые данные о содержаниях бора в золах углей, а также в почвах и золах растений [509]. Несмотря на небольшое число и полуколичественный характер данных, они поставили важный вопрос – не является ли бор в углях в основном биогенным? На такую мысль наводила близость содержаний бора в золе растений и углей².

В 1937 г. 21 образец углей Донбасса, Кузбасса и Украины были исследованы В.А. Назаренко на содержание бора, который удалось определить только в семи образцах. В золе малозольного угля Голубовской шахты в Донбассе ($A = 3.82\%$) содержание В достигало 0.3% (или $1.01\% \text{ B}_2\text{O}_3$). Был сделан вывод, что содержания бора в углях почти не зависят от зольности, а в золе – обратно пропорциональны ей, что указывает на связь бора с угловым ОВ [172]. Этот вывод сохранил свое значение и сегодня.

Несмотря на то, что эмиссионный спектральный анализ обладает хорошей чувствительностью по бору ($5\text{--}10 \text{ г/т}$), надежных данных по бору накоплено меньше, чем для других элементов-примесей с соизмеримыми кларками. Дело в том, что при массовых анализах бор не определяют, так как он всегда содержится в графитовых электродах. Для анализа нужны специальные безборовые графитовые (или медные) электроды, что исключает массовые определения. Кроме того, возможна потеря бора при озолении; даже специальная методика озоления (которая была принята в СССР для анализа углей на редкие элементы) – 550° с доступом воздуха – не всегда гарантирует сохранность бора³. В общем более надежны анализы зол, богатых кальцием (это в основном золы бурых углей).

Современный очерк геохимии бора в углях опубликован в монографии [328, с. 170], ниже приведены основные выводы.

1. Средние содержания бора в бурых и каменных углях составляют 56 ± 3 и $47 \pm 3 \text{ г/т}$, а в золах – 410 ± 30 и $260 \pm 20 \text{ г/т}$ соответственно. Принимая кларк

¹ Звездочкой отмечены элементы, рассмотренные в монографии «Токсичные элементы-примеси в углях» [328].

² Думается, что именно бор сыграл «роковую» роль в изменении представлений В. Гольдшмидта о генезисе редких элементов в углях. Как известно, его взгляды эволюционировали: от правильной концепции, допускавшей несколько разных путей попадания элементов-примесей в уголь, до ошибочной теории исключительно биогенного накопления их в углях [311, с. 16–19].

³ Не случайно в бойлерных отложениях находили много бора, в частности, в форме арсената [771].

бора в осадочных породах равным 72 г/т [68], получаем зольный КК бора (коэффициент углефилльности) $335/72 = 4.7$. Таким образом, бор является углефилльным элементом.

Имеются угленосные бассейны, где средние содержания В превышают 100 г/т, а в отдельных месторождениях достигают 9000 г/т угля и 1.59 % на золу. К таким бассейнам относятся, например, бурые угли Новой Зеландии, запада США и Канады, Западных Карпат.

Если полагаться на опубликованные рекомендации, то для извлечения бора из энергетических углей бортовыми содержаниями в России являются 2000 г/т угля и 10 000 г/т золы [89, с. 14]. Приходится заключить, что мы едва ли располагаем месторождениями углей, пригодных для попутного извлечения бора.

2. Каменные угли обеднены бором тем сильнее, чем выше степень их метаморфизма, так что в антрацитах содержания В могут снижаться до 5–7 г/т. Это происходит вследствие потери $V_{орг}$ при метаморфизме угольного ОВ, вероятно, в форме растворимых солей. Этот процесс можно считать такой же характерной чертой углефикации, как и потерю углями летучих. Поэтому не исключено, что в бассейнах с углями высоких марок существуют ореолы рассеянной борной минерализации в околоугольных породах [331, с. 123]. Было бы интересно проверить эту идею.

Угли теряют бор и при гипергенном окислении, хотя при некоторых условиях (пока не вполне ясных) возможно их вторичное обогащение бором вследствие увеличения сорбционной емкости окисленного угольного ОВ.

3. Угольные включения беднее бором, чем угольные пласты, что отличает В от многих других элементов-примесей в углях. С этим согласуются и факты обеднения (а не обогащения) контактных зон угольных пластов. Видимо, градиент щелочности на контакте уголь/порода способствует выносу бора из угля во вмещающую породу (бор, по-видимому, фиксируется на щелочном барьере).

4. Заметная углефилльность бора, его поведение при метаморфизме и выветривании – все это свидетельства важной роли в углях формы $V_{орг}$. На долю этой формы в разных углях приходится от 30–50 до 90–95 % валового бора, причем в бурых и малозольных углях – больше, чем в каменных и высокозольных.

5. Форма $V_{орг}$ есть сумма генетических (виртуальных) фракций $V_{био}$ и $V_{сорб}$, но отнюдь не сводится к первично-растительной фракции, $V_{био}$, как предполагал основоположник угольной геохимии В. Гольдшмидт. Скорее всего, $V_{био}$ сохраняется в углях лишь частично, так как он должен энергично выноситься из разлагающейся растительности в кислых средах. Поэтому в составе формы $V_{орг}$ как правило доминирует сорбционный компонент $V_{сорб}$.

6. Несмотря на анионогенные свойства бора, исключаящие образование соединений типа гуматов, присутствие в углях $V_{сорб}$ делает бор аналогом целого ряда других углефилльных элементов, для которых сорбционная зола является концентратором, а часто и носителем их в угле. В этом заключается «парадокс бора» – распределение его в угле сходно с распределением ряда металлов, но формы связи с ОВ существенно иные, хотя пока и неизвестные. Аналогии из практики анализа и почвоведения (комплексирование бора со спиртами) имеют ограниченное применение, так как роль подобных соединений в углеобразовании, по-видимому, весьма незначительна.

7. Формирование бороносных углей могло быть как сингенетическим, так и эпигенетическим.

Теоретически вышекларковые накопления В при торфонакоплении могли бы возникнуть при эрозии обрамления, сложенного породами с повышенным кларком бора, однако убедительных фактов такого рода у нас нет. Важным фактором сингенетической бороносности углей были морские трансгрессии на паралические торфяники – вследствие высокого содержания бора в морской воде; поэтому содержания бора в углях могут служить в качестве индикатора фациальной обстановки торфонакопления. Другим важным механизмом накоплений бора в углеобразующих торфяниках был занос в них бороносной пирокластики (или продуктов ее изменения) и разгрузка бороносных гидротерм, связанных с вулканизмом.

Фактором эпигенетического накопления бора были подземные рассолы, связанные с выщелачиванием эвапоритовых толщ, а также, по-видимому, и бороносных вулканогенно-осадочных толщ.

8. При сжигании углей бор обогащает зольный унос, причем степень этого обогащения должна коррелироваться с соотношением форм $B_{орг}/B_{мин}$ в исходном угле: чем выше вклад формы $B_{орг}$, тем сильнее должны обогащаться бором уносы.

9. Хотя борные соединения выщелачиваются из золоотвалов, переходя в поверхностные и грунтовые воды, последние не представляют реальной экологической опасности для биосферы. Эта опасность вообще минимальна при выщелачивании высококальциевых зол, характерных для бурых углей.

Некоторые новые данные

За период подготовки и публикации очерка «Бор» [328, с. 170], у нас появились дополнительные данные о содержаниях и форме нахождения бора:

в меловых бурых углях Жиганского месторождения Ленского бассейна [245]; в бурых углях германий-угольных месторождений Приморья [245, с. 477]; в углях Китая [557, р. 45; 834, р. 55–56]; в карбоновых углях Кентукки и Индианы [644, 652].

Появилась и новая экологическая информация о поведении бора при сжигании на ТЭС углей Испании [791, р. 1567, 1574] и Бразилии [703, р. 5], при выщелачивании зольных отходов на ТЭС Японии [575] и при очистке сточных вод газового завода в Индиане [822].

4.2. ФОСФОР

В 1887 г. Енш, по-видимому, впервые определил содержание фосфора в золе угля Верхнесилезского бассейна (тогдашней Австрийской империи) 0.131 % P_2O_5 [579], или 0.058 % в пересчете на фосфор.

Поскольку определение фосфора входит в комплекс технического анализа угля (фосфор является вредной примесью в металлургическом коксе)⁴, то за два столетия промышленного использования углей накоплены, по-видимому, несколько миллионов (!) определений фосфора, сделанных в заводских лабораториях. Однако этот огромный массив неопубликованных дан-

⁴ Кроме того, присутствие фосфора в энергетических углях приводит при их сжигании к образованию плотных фосфатных корок на поверхности труб бойлеров [700].

ных все еще остается вне поля геохимии, которая строится на 2–3 порядка меньшем количестве анализов. Например, наш очерк геохимии Р в углях (1985 г.) базировался на 230 выборках с общим объемом около 9 тыс. анализов⁵.

Наиболее современный очерк геохимии фосфора в углях опубликован в монографии [328, с. 193]; ниже приведены основные выводы.

1. Биофильный элемент фосфор присутствует и в углях. Средние содержания в бурых и каменных углях составляют 200 ± 30 и 250 ± 10 г/т, а в золах – 1200 ± 100 и 1500 ± 100 г/т соответственно. Принимая кларк фосфора в осадочных породах равным 670 г/т [68], получаем зольный КК фосфора (коэффициент углефильности) $1350/670 = 2.0$. Таким образом, фосфор является углефильным или умеренно углефильным элементом.

Кларковое распределение фосфора отличается значительной дисперсией: встречаются угли, обогащенные фосфором в 8–10 раз против кларка. Обычно в таких углях имеются фосфаты Са, Al или Fe.

2. В большинстве углей фосфор распределен как типичный углефильный элемент, его содержания в углях с ростом зольности нелинейно растут, проходя через максимум в определенном интервале зольности, а в золе, наоборот – убывают. Такое распределение, как и данные фазовых анализов, доказывают присутствие в углях двух форм фосфора – органической ($P_{орг}$) и минеральной ($P_{мин}$). В углях малофосфористых и мало-зольных доминирует $P_{орг}$, а в многофосфористых – $P_{мин}$. В составе $P_{орг}$ ведущая роль принадлежит виртуальной фракции $P_{сорб}$ и второстепенная – $P_{био}$. Повышения вклада последней можно, вероятно, ожидать в липтобиолитовых углях.

Вместе с тем для фосфора понятие о сорбционной фракции не таково, как для металлов. $P_{сорб}$ – это не соединение фосфора с торфяным или угольным ОВ, а фосфор, связанный с золаобразующими компонентами сорбционной золы – Са, Mg, Fe, Al.

3. Характернейшей особенностью геохимии фосфора в углях является его вынос при углеобразовании. В пользу этого свидетельствуют: а) на порядок более низкие содержания фосфора в углях по сравнению с современными торфами; б) отмечаемые во многих бассейнах накопления Р в породах почвы, кровли и партингов; в) концентрации Р в угольном пласте на контактах пачек разного петрографического состава и зольности и особенно – на контактах с околуюгольными породами; г) термодинамические данные о неустойчивости сингенетичных фосфатов в диагенезе торфяного пласта [122], что должно вызывать миграцию фосфора из углей к ближайшим щелочным барьерам – в кровлю, почву или в партинги.

4. Особенности состава $P_{сорб}$ и высокая подвижность Р в диагенезе заставляют допускать, что формы фосфора при углеобразовании могут существенно изменяться в сторону нарастания вклада формы $P_{мин}$ по сравнению с формой $P_{орг}$ по мере усиления метаморфизма углей.

5. Генезис, по крайней мере, части высокофосфористых углей связан с сингенетичными процессами усиленного привноса фосфора в палеоторфя-

⁵ Работавший позже нас Д. Свейн в своей сводке фактически уклонился как от оценки кларка фосфора в углях, так и вообще – от создания полноценного очерка его геохимии [768, р. 140]. Как видим, препятствием для геохимика может быть не только недостаток данных, но и чрезмерное их обилие!

ники. Источником фосфора могла быть как терригенная, так и вулканогенная кластика.

6. Экологическая проблематика, связанная со сжиганием высокофосфористых углей, изучена еще совершенно недостаточно. Очевидна необходимость дальнейших исследований.

Некоторые новые данные

За период подготовки и публикации очерка «Фосфор» [328], у нас появились дополнительные данные о содержаниях и форме нахождения фосфора в углях Китая [415, 416, 557, р. 45; 834, р. 55–56] и в золах углей пенсильванского пласта Lower Kittanning [735].

4.3. ФТОР

Хотя указания о присутствии F в углефицированных растительных остатках и угольных пластах относят к середине XIX в. (см. ссылки в [419]), однако первой публикацией обычно считают заметку Р. Лессинга, опубликованную в 1934 г. [629].

Р. Лессинг обратил внимание на сильную коррозию керамических наполнителей в газогенераторных установках. Предположив, что причиной этого является фтор, он действительно обнаружил его в аммонийных водах в концентрации около 80 г/т и заключил, что единственным источником F мог быть только исходный уголь. Качественные реакции показали, что F присутствует во всех английских углях, причем угольная пыль, обогащенная фюзеном, содержала F гораздо больше, чем кусковой уголь⁶. Фтор слабо извлекался в водную вытяжку, но заметно переходил в 1 % NaOH. Лессинг заключил, что основной формой нахождения F в угле является флюорит CaF_2 . Заметив, что в одном из образцов отношение F/Cl было таким же, как в морской воде, исследователь предположил, что F, как и Cl, попал в уголь еще на стадии угленакпления⁷.

К сожалению, и спустя 70 лет (!) мы все еще очень мало знаем о действительном распределении фтора в углях, что связано с трудностями анализа. Дело в том, что при озолении углей значительная часть F может улетучиваться в форме HF или SiF_4 ; удержание F в золе возможно при наличии (или при специальных добавках) определенного количества CaO, MgO или K_2CO_3 и при осторожном низкотемпературном озолении. Кроме того, массовый спектральный эмиссионный анализ золы не годится для определения F; методы спектрального определения F по молекулярной полосе CaF^+ требуют введения в золу определенного количества CaO и поэтому не получили распространения. Многие из опубликованных до конца 1980-х гг. содержаний F, полученные методом ASTM – окислением в бомбе с последующим определением методом ион-селективного электрода (ISE), были существенно заниженными вследствие неполного разложения F-содержащих минеральных фаз. Как показало специальное исследование [502], занижение составляло от 28 до 72 % (!) и в общем росло по мере увеличения зольности углей [501, 650]. Поэтому для достоверного определения F нужны громозд-

⁶ Спустя полвека микронзондовое исследование подтвердило накопление фтора в фюзините [654].

⁷ Романтические времена геохимии, когда заключения, сделанные по одному анализу, воспринимались научным сообществом как вполне достоверные!

кие химические методики (пирогидролитические и др.). Вся эта проблема детально рассмотрена в книге Д. Свейна [768, р. 109, 112–113].

Современный очерк геохимии фтора в углях опубликован в монографии [328, с. 208], ниже приведены основные выводы.

1. Средние содержания фтора в бурых и каменных углях составляют 90 ± 7 и 82 ± 6 г/т, а в золах – 630 ± 50 и 580 ± 20 г/т соответственно. Принимая кларк фтора в осадочных породах равным 470 г/т [68], получаем зольный КК бора (коэффициент углефилльности) $605/470 = 1.3$. Таким образом, фтор в среднем является умеренно углефильным элементом.

2. Тем не менее, существуют угли, на целый порядок обогащенные фтором против кларка. Обычно это либо высокозольные угли и углистые сланцы, либо высокофосфористые, причем оба эти признака часто сочетаются. Эти и некоторые другие данные указывают на известное сходство геохимии фтора и фосфора в углях, и в частности, по-видимому, на вынос фтора при диагенезе торфяного ОВ в околоугольные породы.

3. В углях возможно присутствие не менее трех форм фтора: фосфатной, силикатной и органической. Предполагается, что в высокозольных углях доминирует $F_{\text{сил}}$, в высокофосфористых – $F_{\text{фосф}}$, а в обычных углях с умеренной зольностью и кларковыми фосфористостью и фторностью – $F_{\text{орг}}$. О конкретном виде формы $F_{\text{орг}}$ ничего не известно, возможно, это (по аналогии с фосфором) фтор, связанный с золообразующими элементами сорбционной золы ($Ca!$), а не с самим угольным ОВ.

Вопрос о присутствии в углях аутигенного CaF_2 и о возможном вкладе этой формы в валовое содержание фтора пока также неясен; эта проблематичная форма может иметь генетическую связь с $F_{\text{орг}}$ (быть продуктом минерализации последней).

4. Четких закономерностей распределения F в углях пока не выявлено. Можно лишь предполагать, что образование фтороносных углей контролировалось в основном факторами угленакопления и диагенеза, так как F, подобно бору, талассофилен и подобно фосфору, способен к энергичным миграциям в кислых средах. Одним из факторов сингенетического накопления фтора в углях мог быть субсинхронный угленакоплению вулканизм (пример – некоторые германиеносные угли Приморья в России). В то же время аномалии фтора в углях Китая и США (Алабама), скорее всего, связаны с наложенными гидротермальными процессами – синхронными с метаморфизмом углей или постметаморфическими.

5. Изучение геохимии F в углях имеет прикладное значение вследствие токсичности F и его соединений, возникающих при промышленном использовании углей, а также по причине вредного воздействия F на аппаратуру. Поэтому первостепенное значение имеет изучение форм нахождения F в углях, определяющее его распределение в продуктах обогащения и сжигания углей.

Некоторые новые данные

За период подготовки и публикации очерка «Фтор» [328, с. 208], нам стали доступны дополнительные данные о содержаниях и форме нахождения F:

в молодых лигнитах Греции [574]; в углях Китая [557, р. 45; 834, р. 55–56]; в суббитуминозных меловых углях на шахте Highvale Mine в Альберте [488, р. 62].

4.4. ХЛОР

Интерес к хлору в углях отмечается уже в начале XX в. в Англии. В 1930-е и в особенности в военные 1940-е гг. в этой стране с большими запасами высокохлористых углей проводились интенсивные исследования распределения и форм нахождения хлора в углях. Значительная часть этих работ была обобщена в обзоре Р. Кира и Х. Мензиса [594], наиболее полном на конец 1950-х гг. Наш очерк (1985 г.) был в значительной мере основан на этом обзоре, а наиболее важным в последующие годы явилось революционное исследование форм нахождения хлора с помощью ультрасовременной рентгено-спектроскопической методики XAFS [562].

Современный очерк геохимии Cl в углях опубликован в монографии [328, с. 221]; ниже приведены основные выводы.

1. Кларк Cl в каменных углях составляет 340 ± 40 г/т. Это гораздо больше, чем в глинистых породах, а при пересчете на золу дает еще 5–10-кратное обогащение. Хотя в бурых углях хлора в среднем существенно меньше (120 ± 20 г/т), все же и для них концентрация Cl, особенно при пересчете на золу, оказывается впятеро выше принимавшегося нами ранее кларка осадочных пород (около 150 г/т). Таким образом, ранее мы полагали, что Cl мощно накапливается в углях, будучи высокоуглефильным элементом. Уже одно это показывало необходимость присутствия в углях виртуальной фракции $Cl_{\text{сорб}}$, скорее всего, в одной из форм $Cl_{\text{орг}}$. Однако последние оценки кларка хлора в стратисфере заставляют кардинально изменить оценку углефильности хлора. Дело в том, что учет вклада эвапоритовых толщ (чего ранее не делали!) резко повысил средневзвешенное содержание хлора в стратисфере. Так, по оценке А.Б. Ронова [221] при среднем содержании хлора в эвапоритах 26.06 % и объемной доле их в платформенной осадочной толще, составляющей 2.5 %, среднее содержание хлора в стратисфере континентов составляет 2700 г/т (без эффузивов) или 2550 г/т (с эффузивами). Еще бóльшую цифру дает Н.А. Григорьев [68], по его расчетам, кларк хлора в стратисфере составляет 6500 г/т (а в эвапоритах – 44.21 %, при гораздо меньшей их процентной *массовой доле* в стратисфере – 0.26 %). Итак, даже принимая меньшую цифру А.Б. Ронова – 2700 г/т, мы получаем коэффициент углефильности хлора $1440/2700 = 0.53$. Таким образом, вопреки нашему прежнему заключению о чрезвычайно высокой углефильности хлора, он оказывается неуглефильным элементом.

Это драматическое противоречие заставляет задуматься над процедурой вычисления оценок углефильности всех галогенов (не только хлора). Может быть, для них нужно использовать простые средние содержания в глинах, а не средневзвешенные для стратисферы? Так, в платформенных глинах среднее содержание хлора, согласно А.Б. Ронову [221], составляет 1300 г/т, и тогда коэффициент углефильности хлора все-таки превысит единицу ($1440/1300 = 1.07$), и хлор будет аттестоваться как слабо углефильный элемент.

2. Отмечается сильная дисперсия средних содержаний Cl в углях по бассейнам и месторождениям. Вероятно, значительная часть этой дисперсии обусловлена фаціальным фактором – существенно разными обстановками накопления лимнических и паралических углей. Последние должны при прочих равных условиях быть существенно богаче хлором. Таким образом, хлор, подобно бору и некоторым другим талассофильным элементам, по-

видимому, может служить индикатором прибрежно-морских обстановок угленакопления. Другим важным фактором сингенетичного накопления хлора в углях был вулканизм, субсинхронный с угленакоплением.

3. Наряду с этим, имеются засоленные («соленые») угли, сильно обогащенные хлором до концентраций 1 % Cl и выше. Такие угли образуются чаще всего в эпигенезе при контакте угольных пластов с хлоридными рассолами.

4. Формы нахождения Cl в углях удивительно многообразны. Среди них установлены солевые (хлориды натрия и реже другие), органические, в качестве примеси в силикатах, карбонатах и сульфидах, флюидные. Не вызывает сомнения, что преобладающей формой Cl в углях при околосларковых его содержаниях является $Cl_{орг}$. Новейшие данные показывают, что значительная часть формы $Cl_{орг}$ присутствует не внутри макромолекул угольного ОВ, а прочно сорбирована на поверхности пор угля, пребывая одновременно с молекулами воды в поровой влаге и будучи связанной, по-видимому, с активными центрами аминного азота N(IV) [562]. Таким образом, изучение хлора значительно обогатило наши представления о реальных видах «органических» соединений элементов-примесей в углях.

Соотношение форм $Cl_{мин}/Cl_{орг}$ в разных углях, а также распределение хлора по петрографическим компонентам углей, по-видимому, генетически обусловлено. Если хлор в углях в основном сингенетический, то доминирует форма $Cl_{орг}$ и он концентрируется в малозольных гелифицированных микрокомпонентах угля. Если угли подверглись эпигенетическому засолению из подземных рассолов, то должна преобладать минеральная (NaCl) и сорбционно-органическая формы, и хлор концентрируется в фюзенах и относительно более зольных углях.

5. Имеется сложная связь хлорности углей со степенью их метаморфизма. С одной стороны, эпигенетическому засолению в катагенезе чаще подвергаются именно каменные угли, вследствие погружения угленосных толщ на значительную глубину, где развиты пластовые рассолы. Однако, с другой стороны, если угли метаморфизованы сильнее, чем до марки К (коксовых), то содержание хлора в них убывает – вследствие снижения сорбционной способности сильно карбонизованного угольного ОВ.

6. Изучение хлора в углях имеет важное прикладное значение, так как он является весьма вредным компонентом, осложняющим энергетическое и технологическое использование углей и создающим опасность для окружающей среды.

7. Вместе с тем сжигание шихты с добавками высокохлорных углей является одним из эффективных способов снижения эмиссии такого опаснейшего токсиканта, как ртуть.

Некоторые новые данные

За период подготовки и публикации очерка «Хлор» [328, с. 221], нам стали доступны дополнительные данные о содержаниях и генезисе Cl в каменных углях Англии [755] и средних содержаниях хлора в углях Китая [557, р. 45].

4.5. БРОМ

Первые определения брома в углях сделаны в Германии в начале 1930-х гг., после чего новые анализы появились только в 1960-е гг. В

верхнекарбовом каменном угле из Вестфалии впервые было определено около 5 г/т брома (или 31 г/т в пересчете на золу) [619]. По данным анализов 19 разных углей Кузбасса, Донбасса, Караганды и Ангреновского месторождения, содержания Вг различалось незначительно: 6–11 г/т или 27–260 г/т в пересчете на золу [69]. Последние цифры значительно превышают среднее содержание Вг в визейских глинах угленосного горизонта на Русской платформе (16.2 г/т Вг) [100]. Из данных Е.С. Иткиной видна также корреляция Вг–С_{орг}: максимальное содержание Вг (~35 г/т) обнаружено в углистых глинах, содержащих до 40 % С_{орг}.

4.5.1. ПРОБЛЕМА АНАЛИЗА

В товарных каменных углях и антрацитах Бельгии, сгруппированных по их назначению в ряд нарастающей зольности (бытовое топливо → коксование → промышленность → ТЭС), содержание Вг (г/т) изменяется следующим образом [365, р. 148]:

| | | | | |
|-----------------------------|-----------|---------|---------|-----------|
| Зольность, % | 3.7±0.8 | 5.4±2.3 | 6.0±0.9 | 32.5±9.9 |
| В угле | 23.2–12.0 | 23.6 | 8.2 | 24.4–15.0 |
| В золе (анализ) | 30.0 | 24.0 | | 6.5 |
| В золе (наш пересчет) | 622–330 | 437 | 137 | 75–46 |

Полная несходимость между анализом золы и пересчетом на золу ясно показывает почти тотальную потерю брома при озолении.

Лабораторное озоление четырех канадских суббитуминозных углей (шахта Highvale Mine в Альберте), как и следовало ожидать, показало, что уже при 120 °С от 47 до 85 % исходного содержания Вг теряется. Однако в золе, полученной при 400 °С, содержание Вг оказалось существенно выше! Это объясняется, по-видимому, связыванием брома из газовой фазы в форме солей (бромидов?). И лишь при 800 °С бром уходит из золы полностью или почти полностью (на 92–98 %) (табл. 74).

Потеря брома происходит и при низкотемпературном озолении в кислородной плазме (режим LTA), пригодном для удержания в золе большинства

Таблица 74

Содержания Вг (г/т) в золах канадских углей в зависимости от температуры озоления

(составлено по данным Т. Гентциса и Ф. Гударзи, 1995 г. [488])

| Образец | A ^d , % | Вг в угле | Вг в золе (пересчет*) | Вг в золах (анализ) | | |
|-----------|--------------------|-----------|--------------------------|---------------------|--------|--------|
| | | | | 120 °С | 400 °С | 800 °С |
| Скв. 408Q | | | | | | |
| Обр. 16 | 12.45 | 67 | 538 | 141 | 430 | 0 |
| Обр. 19 | 29.40 | 37 | 126 | 67 | 211** | 0 |
| Скв. 413Q | | | | | | |
| Обр. 16 | 11.20 | 69 | 616 | 94 | 398 | 14 |
| Обр. 17 | 31.70 | 104 | 328 | 105 | 465** | 27 |

* Наши расчеты.

** Если анализ угля правилен, то это невозможная цифра (ошибка анализа?).

элементов-примесей. Так, в экспериментах Р. Финкельмана и др., изучавших 10 образцов американских углей с содержаниями брома от 1 до 50 г/т, было обнаружено, что при ЛТА-озолении углей улетучивается по меньшей мере 90 % всего брома [479, р. 756].

Однако, с появлением в литературе анализов методом ИНАА (без озонирования), исследователи геохимии угля получили неожиданный «подарок» – довольно обильные (на фоне практической пустыни в былые годы) цифры содержания брома в углях.

Вместе с немногочисленными прежними определениями, новые данные можно найти в работах по углям: Австралии [464, 602, 770], Англии [528, 543, 803], Бельгии [365], Болгарии [463, 785, 788, 789], Бразилии [359], Канады [513, 514, 516, 523, 626, 580], Китая [398, 765], Нигерии [529, 674], Новой Зеландии [638], Польши [778], США [471, 500, 707], России [69], Турции [348], Чехии [374], Швейцарии [564], ЮАР [532, 816].

4.5.2. ОСОБЕННОСТИ ГЕОХИМИИ Вг В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА

Как и у хлора, важной особенностью Вг является талассофильность: в морской воде на 2–3 порядка больше Вг, чем в пресных водах. Поэтому в приморских ландшафтах Вг мог бы поступать в торфяники в составе атмосферных осадков, где его содержания достигают 0.03 мг/л (против 10^{-3} мг/л для внутриконтинентальных районов [197]). Поэтому и морские растения намного богаче бромом, чем пресноводные: 10^{-1} – 10^{-2} % против 10^{-3} %.

В болотных водах умеренно-влажного климата (средняя минерализация 89.5 мг/л и рН 5.7) среднее содержание брома, по оценке С.Л. Шварцева, составляет 16 мкг/л [296, с. 109]. По данным 94 анализов подземных вод Кузбасса со средней минерализацией 758 мг/л и рН 7.53, среднее содержание Вг составляет 0.93 мг/л [73].

Кроме того, допускают и вулканогенный привнос брома вследствие заметного содержания Вг в вулканических эксгальциях (до 30 г/т), с этим связывают обогащение бромом атмосферных осадков вулканических районов Гавайев и Камчатки [197, с. 123–124].

Наконец, областью самых мощных накоплений Вг являются связанные с эвапоритами рассолы артезианских бассейнов, где его концентрации достигают 0.4 % [197, с. 127].

В дренажной системе около мощной ТЭС Savanna River Project (Южная Каролина, США) в течение года изучалось распределение Вг на пути от золохранилища к соседнему болоту, куда по отводному каналу поступала зольная пульпа. Были получены следующие ряды концентрации Вг, г/т:

вода 0.1 → осадок 1 → водные растения 3 → беспозвоночные 10 → рыбы 3

Таким образом, биота (особенно беспозвоночные) сильно поглощает Вг из воды, выступая как основной компонент стока [400].

Бром в торфах

Гуминовые кислоты в эксперименте извлекают 25–30 % Вг из раствора бромида [197, с. 125].

В довоенные годы сотрудник созданной В.И. Вернадским Биогеохимической лаборатории АН СССР Л.С. Селиванов доказал, что заболоченные территории являются своеобразными бромными биогеохимическими про-

Таблица 75

Средние содержания золы (числитель, %) и Вг (знаменатель, г/т) в растениях и торфах Большого Васюганского болота
(составлено по данным В.К. Бернатониса и др., 2002 г. [24, с. 209–212])

| Материал | Тип торфяников | | | Среднее* |
|-------------|----------------|------------|--------------|------------|
| | Верховой | Переходный | Низинный | |
| Деревья | 2.03/5.75 | 2.02/4.05 | 2.51/3.16 | 2.19/4.32 |
| Кустарнички | 2.51/4.07 | 2.15/3.99 | 6.17/2.62 | 3.61/3.56 |
| Травы | 7.40/4.90 | 6.18/10.17 | 12.27/44.76 | 8.62/19.94 |
| Мхи | 3.17/4.41 | 3.45/10.71 | 9.78/13.75 | 5.44/9.62 |
| Торф | 2.95/8.12 | 6.20/24.71 | 8.30/39.53** | 5.82/24.13 |

* Наш расчет.

** Без учета аномалии – 246 г/т.

винциями: в семи образцах низинных и верховых торфов он нашел 11.5–56.5 г/т Вг. При этом обнаружилось странное противоречие между природой и экспериментом. В эксперименте торф сильно поглощал Вг из растворов с концентрацией около 2 мг/л. Сухой торф удерживал 55–70 % всего Вг, концентрация которого достигала 285 г/т, а влажный торф при фильтровании через него раствора КВг вообще полностью извлекал весь бром. Эти данные ясно указывали на сильное связывание Вг торфяным ОВ, что позволяло предположить, что природные воды в контакте с торфом должны обедняться бромом. Однако анализы вод этого не подтвердили. Как писал Л.С. Селиванов, «возможно, что найденные противоречия объясняются неповторимостью природных условий в лабораторной обстановке. Необходимые наблюдения в этом направлении мы ставим своей ближайшей задачей» [238, с. 54]. Но автору было не суждено продолжить свои исследования⁸, а больше этим вопросом, по-видимому, никто не занимался. Вероятно, бром торфов – в основном первично-растительный Вг_{био}, находящийся в растениях, как доказал Л.С. Селиванов, в форме прочного соединения, мало растворимого в воде. Поэтому растения после отмирания почти не отдают свой Вг в торфяные воды. В малозольных (А^d ~ 3.3 %) верховых торфах месторождения Чистое (Томская область) по 5 технологическим пробам определено от 8.2 до 18.0 г/т Вг [25, с. 171].

В табл. 75 сведены данные о содержаниях Вг в растительности и торфах Большого Васюганского болота – крупнейшего торфяного массива на планете. Цифры получены путем нейтронно-активационного анализа 53 проб растений и 306 проб торфов⁹.

⁸ По характеристике своего учителя В.И. Вернадского, написанной 29 апреля 1940 г. в связи с выдвижением Л.С. Селиванова на соискание Сталинской стипендии, «Л.С. Селиванов стоит в первых рядах научных работников нашей лаборатории и непрерывно в течение ряда лет безостановочно научно растет». Этот рост был прерван войной. Под Сталинградом в феврале 1942 г. Лев Сергеевич Селиванов попал в плен и до ноября 1944 г. содержался в концлагере Дахау (Германия), а 24 ноября был перемещен в концлагерь Маутхаузен (Австрия). Принял участие в восстании заключенных Маутхаузена 3 февраля 1945 г. и 10 февраля был убит [187, с. 123].

⁹ Средние по торфам рассчитаны нами с исключением цифр по осушенным торфяникам.

Как видно, содержания Вг в растительности нарастают по мере улучшения минерального питания и при евтрофном питании оказываются заметно выше, чем при олиготрофном. Особенно сильно накапливают бром травы. Причина аномалии Вг в низинном торфе (246 г/т) и евтрофных кустарниках (~45 г/т) не поясняется. Существенно, что содержания Вг только в верховом торфе оказываются сопоставимы с исходными, в других торфах содержания Вг существенно выше, чем в растительности. Трудно это объяснить иначе, как добавкой сорбционного брома – фракции $Vg_{\text{сорб}}$.

4.5.3. ОЦЕНКИ УГОЛЬНЫХ КЛАРКОВ

Ввиду ограниченного материала, которым мы тогда располагали, в 1985 г. кларки брома нами не вычислялись, а был лишь указан вероятный интервал для кларка Вг 5–15 г/т угля и 50–100 (?) г/т в пересчете на золу. Например, фоновое содержание брома в углях бывшего СССР В.Р. Клер оценивал цифрой 5 (?) г/т (что означает «прогнозируемые данные»), а «локально-высокое» содержание брома принималось как > 20 г/т [117, с. 68].

К сожалению, работавший позже нас Д. Свейн, располагая вполне достаточной и достоверной информацией, уклонился от расчетов кларка брома¹⁰. Он лишь указал интервал для большинства углей (0.5–90 г/т), отметив «огромную изменчивость, которая представляется почти хаотичной» [768, р. 92]¹¹. По данным 396 анализов ближе не охарактеризованных китайских углей, фоновые содержания Вг находятся в интервале от 1 до 16 г/т, при среднем арифметическом 8 [557, р. 45].

4.5.4. НОВЫЕ ОЦЕНКИ

Новый расчет кларков Вг, выполненный М.П. Кетрис в 2004 г., показал, что подключение к оценке новых анализов по ранее слабо изученным (или вовсе неизученным) углям привел к следующим результатам (рис. 33):

бурые угли (27 выборки, около 1 тыс. анализов): 4.4 ± 0.8 г/т (уголь) и 32 ± 5 г/т (зола);

каменные угли (65 выборки, около 6.8 тыс. анализов): 6.0 ± 0.8 г/т (уголь) и 32 ± 9 г/т (зола).

Таким образом, неопределенная оценка кларка Вг в углях существенно уточнена в сторону уменьшения ($5-15 \Rightarrow 4-6$ г/т); еще сильнее уменьшилась оценка зольных кларков ($50-100$ г/т $\Rightarrow 31-32$ г/т). Тем не менее, «неправильный» и сильно право-асимметричный вид частотного графика для бурых углей подсказывает, что кларк брома в бурых углях с большой вероятностью будет меняться по мере накопления новых данных

Коэффициент углефилльности

Несмотря на крайнюю приблизительность оценок кларков-85, они аттестовали бром как высокоуглефилльный элемент с зольным КК ≥ 10 [331, с. 210]. Однако новые данные заставляют в корне изменить этот вывод. Принимая прежний кларк Вг в осадочных породах 3.7 г/т и новый зольный

¹⁰ Как, впрочем, и от расчетов всех других кларков. Обычно он ограничивается указанием вариаций и модальных (иногда средних) содержаний для отдельных стран или бассейнов.

¹¹ «...great variability which seems almost haphazard» [768, р. 92].

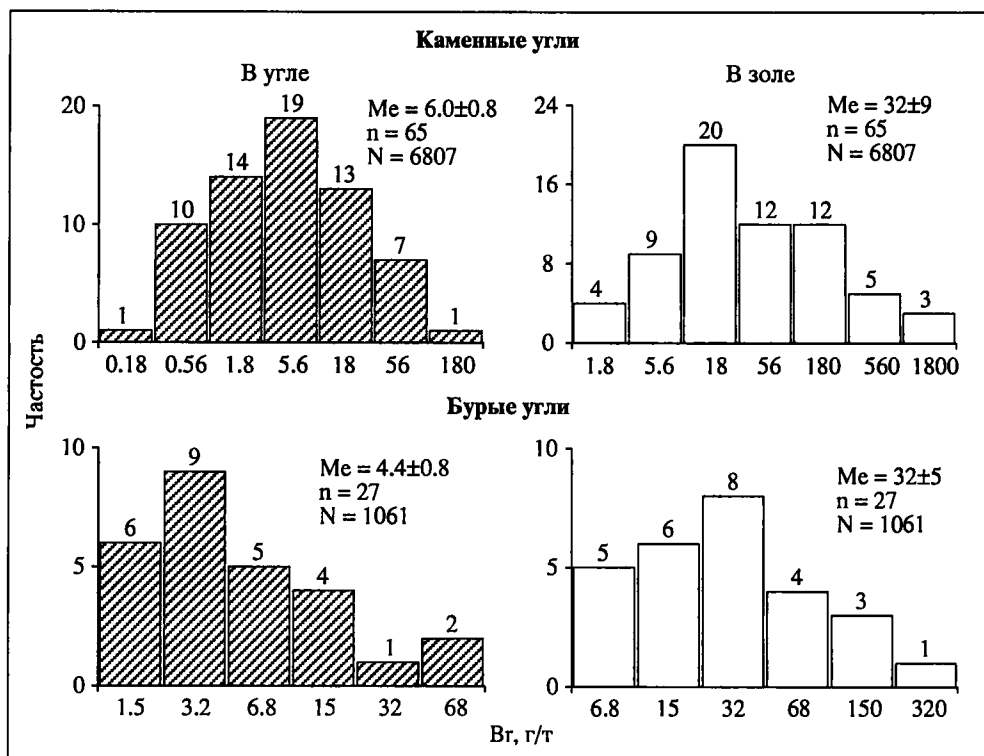


Рис. 33. Частотное распределение Br в углях мира.
N – число анализов, n – число выборок, Me – медианное содержание

кларк Br 32 г/т, мы получили бы значение зольного КК Br (коэффициента углефилльности), равное $32/3.7 = 8.6$. Однако новая оценка кларка брома в осадочных породах (с учетом эвапоритов) резко меняет оценку его углефилльности. Принимая кларк бора в осадочных породах равным 44 г/т [68], получаем зольный КК бора $32/44 = 0.7$. Таким образом, бром, как и хлор, неожиданно оказывается неуглефилльным элементом.

4.5.5. НЕКОТОРЫЕ БРОМОНОСНЫЕ УГЛИ

Вышекларковые содержания брома отмечены в ряде углей и, как правило, имеют «хаотический» характер – без ясной интерпретации.

Болгария: разные угли

По-видимому, болгарские угли в целом выделяются, как сильно обогащенные бромом. Например, товарная продукция семи болгарских ТЭС содержит в среднем от 90 до 1326 г/т Br, что на 1–2 порядка выше оценок угольных кларков брома [785]. Мощные накопления Br (г/т) отмечены в олигоценых и миоценовых углях месторождения Бобов Дол (1330), Перник (1130) и Балканбас (850), а также в углях Западного Донбасса (1620). В последних пересчет на золу дает 11 100 г/т Br! [788, 789].

Бельгия: карбоновые каменные угли

В двух образцах бельгийских каменных углей из шахты Beringen отмечены экстремальные содержания Br – 5800 и 6900 г/т. Интерпретации этих удивительных цифр не дано [365, р. 149].

Бангладеш: гондванские угли

Недавно обнаруженные в СЗ Бангладеш высокометаморфизованные пермские угли (вплоть до полуантрацитов) содержат, по данным анализов шести проб в одной из скважин, около 174 г/т Br , тогда как в другой – всего лишь около 13. Причина этих различий никак не комментируется [705].

Австралия: пермские каменные угли

В Австралии, на фоне нормального интервала 0.4–30 г/т Br , выделяются угли четырех пластов в Новом Южном Уэльсе, где было определено до 403 г/т [432].

Канада: молодые угли

На фоне преобладающих содержаний брома в интервале 0.5–90 г/т угля [768] выделяются некоторые угли ([580] – до 3550 г/т.

4.5.6. ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ

Несмотря на слабую изученность брома в углях, существует убеждение, что доминирующей формой является $\text{Br}_{\text{орг}}$ [118, 331, 467, 470, 513, 514, 526]. Однако в действительности реальная форма брома в углях может быть довольно разнообразной, о чем свидетельствует пример болгарских ксиленов из бурых углей. По данным изучения 219 проб углей из восьми основных месторождений Болгарии, был сделан общий вывод о доминировании в углях формы $\text{Br}_{\text{орг}}$ [462]. Вместе с тем тот факт, что ксилены на миоценовом месторождении Марица-Восток обеднены бромом, показывает, что из этого общего правила могут быть исключения. Действительно по анализам 15 ксиленов, выделенных из этих углей, среднее содержание в них брома втрое ниже, чем в рядовых углях: ~ 5 г/т против ~ 17. Все же низкая зольность ксиленов ведет к тому, что в золе ксиленов брома все-таки оказывается вдвое больше, чем в золе рядовых углей: 124 г/т против ~ 65 соответственно [462]. Приведенные данные показывают, что содержания в этих углях минерального ($\text{Br}_{\text{мин}}$) и органического брома ($\text{Br}_{\text{орг}}$) сопоставимы, но вклад первой формы больше.

Вполне вероятно, что, как и у хлора, существенной формой нахождения $\text{Br}_{\text{орг}}$ является сорбированная на угольном ОВ. В опытах по выщелачиванию брома 1 н. раствором ацетата аммония, из 8 обработанных образцов разных углей было удалено от 17 до 54 % исходного брома. По аналогии с формой $\text{Cl}_{\text{сорб}}$ (на стенках пор) [426], низкое общее извлечение брома предположительно приписывается неполному раскрытию пор при дроблении углей до заданной крупности – 100 меш [479, р. 760]. Однако очевидно, что $\text{Br}_{\text{сорб}}$ – не единственная форма брома в углях, поскольку до 23 % валового брома дополнительно извлекалось при обработке HCl (более прочная форма $\text{Br}_{\text{орг}}$ – возможно, фракция $\text{Br}_{\text{био}}$?) и HF ($\text{Br}_{\text{мин}}$?).

По аналогии с такими анионогенными элементами, как фосфор и бор, допустимо присутствие $\text{Br}_{\text{орг}}$, связанного не с самим ОВ, а с компонентами сорбционной золы – такими, как $\text{Ca}_{\text{орг}}$.

Вместе с тем бром может сорбироваться глинистыми минералами, а также формировать и собственные минералы – бромиды. Наконец, как и

для хлора, теоретически не исключено присутствие какого-то количества брома в составе газовой-жидких включений в обломочных или аутигенных минералах и минералоидах – например, в кварце, апатите, цирконе, вулканическом стекле [789, р. 918]. Однако вклад такой формы брома, по-видимому, ничтожен.

Органическая форма

Данные о доминировании формы $Bg_{орг}$ имеются для болгарских, американских и некоторых других углей. Нет сомнения, что продолжающееся пополнение банка данных о содержаниях брома с помощью методики ИНАА еще многократно умножит такого рода информацию.

Болгария: палеогеновые суббитуминозные угли

В богатых бромом (в среднем 70 г/т Bg , в максимуме до 256) суббитуминозных верхнеолигоценовых углях болгарского месторождения Пирин доминирует форма $Bg_{орг}$. Об этом свидетельствует негативная корреляция содержаний брома с зольностью не только в золе, но и в угле. В малозольных углях расчетное среднее содержание Bg в золе превышает 1000 г/т. Сильное накопление брома подчеркивается низким значением отношения Cl/Bg , в интервале 0.2–1.2, тогда как в морской воде оно составляет около 300. При этом в углестых партингах оно выше, чем в угле (1.8 против 1.1) и достигает максимума в прослоях карбонатных песчаников (10) и известняков (18). Такое распределение подчеркивает гораздо большую углефилльность брома в сравнении с хлором.

Распределение Bg (г/т) в трех зональных угольных включениях Болгарии неравномерно (с обогащением центральной зоны), что трактуется как указание на сохранение здесь первично-растительного брома ($Bg_{био}$) [462]:

| | |
|--|--|
| Включения витренов, Николаево (эоцен) | Включения гагатов, Карлово (плиоцен) |
| 3 (центр) \Rightarrow 3 (периферия) | 25 (центр) \Rightarrow 3 (периферия) |
| 21 (центр) \Rightarrow 3 (периферия) | |

США: разные угли

В 12 витринитовых концентратах из каменных углей Востока США (9), Южного Йоркшира (2) и Сиднейского бассейна Австралии (1) содержание Bg изменяется в диапазоне от 3 г/т (пласт № 9, Кентукки) до 69 г/т (пласт Swallow, Южный Йоркшир). Последнее значение в пересчете на золу ($A^d = 0.96\%$) составит 7187 г/т. Вычисление отношения содержаний Bg «в концентрате/в угле» указывает на полное доминирование формы $Bg_{орг}$ [640].

При конверсии сернистого угля Иллинойского бассейна (Западный Кентукки) путем растворения в пиридине с одновременной гидрогенизацией (подробности этого процесса см. на с. 45), при содержании Bg в угле 3.51 г/т и в SRC – 0.025 г/т, получили соотношение $Bg_{орг}:Bg_{мин} = 99:1$ [467].

Оценки «organic affinity» Bg (доли формы $Bg_{орг}$ в валовом содержании брома в углях) для каменных углей из четырех угольных пластов США [466, р. 37–40]¹² составляют 92–100 % без какой-либо связи с зольностью углей.

¹² Подробнее об этих пластах см. разд. 2.10. «Галлий», с. 233.

Сорбированная форма

В экспериментах по низкотемпературному озолению (в режиме LTA и 550 °C) 10 стандартных образцов углей Аргоннской национальной лаборатории, на фоне ожидаемой потери брома (90–95 % от исходного количества) в трех палеоценовых углях (два лигнита и один суббитуминозный) была обнаружена значительная прибавка брома, что выглядит парадоксальным. Исследователи пришли к выводу, что бром *ресорбировался* низкотемпературной золой из горячих газов. Действительно, низкотемпературное озоление лигнита Wilcox, предварительно обработанного 1 н. раствором ацетата аммония (удаляющего ионообменные катионы, способные связать бром) привело к потере 92 % всего брома [479, p. 758]. Это означает, что бром в лигните связан не с угольным ОБ, а с содержащейся в нем сорбционной золой (Са, Mg и пр.).

Недавно с помощью новейшей спектроскопической методики XAFS – тонкоструктурной рентгенофлуоресцентной абсорбционной спектроскопии (X-ray absorption fine-structure) было показано, что форма нахождения брома в углях, по-видимому, действительно аналогична таковой у хлора. Во всяком случае, для двух исследованных каменных углей США, содержавших 50–60 г/т Вг, были получены рентгеновские спектры, указывающие на присутствие аниона Br^- , по-видимому, сорбированного углем на поверхности пор [562]. По данным болгарских исследователей, в изученной ими весьма неоднородной выборке 34 углей разных стран, бром обнаружил значимую корреляцию с азотом ($r_{\text{Br-N}} = 0.53 > r_{0.05} = 0.33$). Это трактуют как свидетельство связи Вг с азотсодержащими группами ОБ, такими как пиррольные, пиридиновые или в составе полициклической ароматики [789, p. 912].

Статистическая обработка анализов 24 проб типовых углей, представляющих основные бассейны Великобритании, показала, что бром находится в «косвенной» (indirect) связи с угольным ОБ, присутствуя в составе порового флюида [757].

Минеральная форма

По аналогии с хлором, переход части брома в водную вытяжку можно рассматривать как указание на собственную минеральную (солевую) форму. Из семи болгарских углей была приготовлена водная вытяжка путем настаивания 100 г угля в 1 л дистиллированной воды в течение суток. Сухой остаток (полученный путем выпаривания при 80 °C) затем анализировался на рентгеновском дифрактометре и просматривался под электронным микроскопом (SEM, TEM). Содержание водорастворимого Вг в вытяжках составило от < 5 до 30 г/т, но доля такого Вг по отношению к исходным содержаниям Вг в углях (12–1330 г/т) оказалась ничтожно малой (< 1 %) в резком контрасте с Cl, у которого такая доля составляла 4–35 % [789, p. 912].

Замечательным фактом является наличие примеси брома в микровключениях галенита, что было обнаружено Р. Финкельманом в одном из препаратов углей Шпицбергена [471, p. 137].

Недавно болгарские исследователи значительно расширили список аутигенных и аллотигенных минералов углей, содержащих бром [463]. В упомянутых выше верхнеолигоценых углях болгарского месторождения Пирин (где явно доминирует форма $\text{Br}_{\text{орг}}$) неожиданно много брома обнаружено в иллите – 245 г/т, вероятно, отчасти это результат перераспределения

первоначальной формы $Bg_{орг}$ в форму $Bg_{мин}$. Кроме того, все эпигенетические минералы, заполняющие трещинки в угле, также содержат заметные количества брома (в расчете на золу), г/т: арагонит 90, кальцит 40, каолинит 32 и даже пирит – 14. Аналогичная картина наблюдалась и на гомологичном месторождении Бобов Дол, которое отличается обилием эпигенетической минерализации: сульфидов, карбонатов, кварца и даже присутствием хлоридов – галита и сильвина [791]. Здесь были зафиксированы наивысшие для болгарских углей средние содержания брома – 1320 г/т, а также хлора – 360 г/т [785].

Высокозольные угли шахты Gevra, штат Мадхья-Прадеш, Индия, были разделены по зольности на «углеподобные» ($A^d < 45\%$) и «не-угольные» ($A^d > 45\%$). Вторые содержат в 1.9 раза больше Br, чем первые. Снятые нами с графика средние содержания Br составляют ~ 55 и ~ 100 г/т соответственно [531, р. 156]. Очевидно, здесь доля минеральной формы брома по крайней мере не ниже, чем органической.

Изменение формы нахождения

Содержание и форма нахождения брома может меняться как в термальном эпигенезе, так и при гипергенном окислении углей.

Катагенез (угольный метаморфизм)

По данным изучения восьми болгарских месторождений (219 обр.) средние содержания Br обнаруживают грубую зависимость от метаморфизма углей, г/т: 14 (лигниты) \Rightarrow 16 (суббитуминозные) \Rightarrow 67 (битуминозные). Хотя каменные угли явно богаче бромом, чем бурые, резкие аномалии брома в олигоценовых каменных углях месторождения Пирин (в среднем 128 г/т угля и 2114 г/т в пересчете на золу) показывают, что метаморфизм – далеко не единственный фактор [462].

В шести болгарских месторождениях, питающих углем крупнейшие ТЭС, было изучено выщелачивание Br дистиллированной водой при комнатной температуре. Опыты вели с углем, дробленным до минус 0.1 мм, в течение 24 часов при Т:Ж = 1:10, с периодическим встряхиванием [794]. В лигнитах (месторождения Марица-Восток, Марица-Запад и Софийское) водорастворимая фракция в основном представлена гипсом, гексагидритом и кизеритом; в суббитуминозных (Перник и Бобов Дол) и каменных углях (Балканское) – в основном одним гипсом. В общем по мере метаморфизма выход водорастворимой фракции убывает, %:

1.3–8.4 (лигниты) \Rightarrow 0.9–1.2 (суббитуминозные) \Rightarrow 0.6 (каменные).

Что касается Br, то в этом ряду содержание его в сухом остатке по-видимому, нарастает, г/т: $< 5-25 \Rightarrow 12-24 \Rightarrow 30$. В пересчете на исходный уголь, средняя доля водорастворимого Br составляет $< 1\%$ от его валового количества в углях.

В малозольных ($A^d = 3.2\%$) юрских антрацитах Назар-Айлоковского месторождения Таджикистана установлена высокая концентрация Br – в среднем по 8 пробам 1275 и максимально до 2333 г/т золы. Такое обогащение указывает на доминирование виртуальной фракции $Bg_{сорб}$. Обогащение углей бромом, по-видимому, можно связывать с эпигенетическим гидротермальным процессом, что косвенно подтверждается наличием в мезо-кайнозойской толще и в горном обрамлении Таджикской депрессии телетермальных альпийских рудопроявлений [46].

Аномальное среднее содержание брома в олигоценовых каменных углях болгарского месторождения Пирин (128 г/т угля на фоне 9–29 г/т в семи других месторождениях) связывают с воздействием на угли гидротермальных растворов. Эта идея косвенно подкрепляется высокими содержаниями брома во внутрипластовых и околоугольных углистых сланцах со средней зольностью около 48 % – 85 г/т (177 г/т в пересчете на золу) [462], а также присутствием Вг в таких низкотемпературных гидротермальных минералах, как арагонит [463].

Контактный метаморфизм

На контакте пласта мелового каменного угля с дайкой щелочного базальта (месторождение Телква в Британской Колумбии, Канада) происходит сильный вынос брома из прогретого угля, по-видимому, вместе с потерей летучих [513, р. 23, 25]¹³.

Гипергенез

В табл. 76 сравниваются содержания Вг в свежих и выветрелых каменных углях Британской Колумбии.

Как видно, выветривание сопровождается приростом зольности и сильным убыванием содержаний брома, очевидно, вследствие потери формы Вг_{орг}.

Таблица 76

Содержания золы (числитель, %) и Вг (знаменатель, г/т) в свежих и выветрелых каменных углях из четырех пластов Британской Колумбии (данные Ф. Гударзи, 1987 г. [513, р. 23, 25])

| Угли | Шахта Фординг | | | Шахта Кроунест |
|------------|---------------|----------|----------|----------------|
| | Пласт 47 | Пласт 61 | Пласт 64 | Пласт 10 |
| Свежие | 4.58/30 | 20.90/55 | 14.99/40 | 12.28/161 |
| Выветрелые | 18.10/12 | 33.82/13 | 16.33/14 | 22.80/13 |

4.5.7. ФАКТОРЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Распределение Вг в пределах угольного пласта конкретного месторождения сильнее всего зависит от зольности; другие факторы (положение угля в колонке пласта и петрографический состав угля) могут сильно маскироваться подавляющим влиянием зольности.

Зольность

Как для типично органофильного элемента (и вдобавок, водородного, т. е. не связанного с выщелачиванием терригенной взвеси в торфянике), содержания брома в углях могут негативно коррелироваться с зольностью. Такая корреляция отмечалась для юрских и меловых углей Канады [513, 515, 526], для разновозрастных углей различных марок из Болгарии, Австралии, США, Японии, Южной Африки и Китая [788, 789], для бурых углей Турции [589] и Греции [468].

Например, при среднем содержании Вг в турецких нижнеэоценовых углях бассейна Соргун 0.4 г/т ($A^d \sim 18\%$), содержания Вг падают по ме-

¹³ Подробнее об этом контакте см разд. 1.5. «Стронций», с. 52.

ре роста зольности, г/т: $0.6 (A^d = 5.2) \Rightarrow 0.4 (A^d \sim 10.5) \Rightarrow 0.3 (A^d \sim 30)$ [589]. Очевидно, такая картина объясняется доминированием формы $Bg_{орг}$.

В трех сборных пробах, представляющих три пласта лигнитов, вскрытых скважинами в бассейне Драма (Македония в Северной Греции) были установлены вышекларковые концентрации брома. При этом содержания брома отрицательно коррелируются с зольностью углей [468].

В суббитуминозных углях Wygon Creek (J_3-K_1 , Британская Колумбия) отмечено неравномерное распределение Bg (аналогично и Cl) по разрезу нижнего мощного пласта № 1: 10–90 г/т в верхней и нижней частях и 100–300 г/т в средней [515, р. 253]. Поскольку здесь содержания Bg негативно коррелируются с зольностью, и соответственно Bg отнесен к явным элементам-органофилам, можно думать, что такое распределение просто отражает аналогичное распределение зольности (к сожалению, не приведенное). Судя по опубликованному графику, для углей со средней зольностью ~ 20 % среднее содержание Bg составляет ~ 90 г/т. Коэффициент корреляции брома с зольностью (A^d , % – Bg, г/т) равен – 0.3 ($n = 33$ по четырем пластам).

В других случаях бром обнаруживает «германиевый» вид зависимости от зольности, т. е. слабую связь (позитивную или негативную) содержаний Bg в угле с зольностью, но четкую обратную связь содержаний Bg в золе.

Так, в распределении брома в бельгийских углях [365, р. 148] трудно заметить четкую тенденцию вследствие большой дисперсии содержаний Bg по шахтам и районам. В общем по мере роста зольности углей содержание в них Bg изменяется случайным образом, тогда как в золах углей отчетливо убывает: зола малозольных углей в 4–5 раз богаче бромом, чем многозольных, что указывает на явное доминирование формы $Bg_{орг}$.

Если расположить суббитуминозные олигоценовые угли Перникского месторождения в Болгарии и продукты их обогащения по возрастанию зольности [787, р. 107], то получим ряд (A^d %, средние по 4 провам каждого продукта):

18.9 (концентрат, топливо для ТЭС «Республика») \rightarrow 54.9 (шлам) \rightarrow 57.8 (исходный уголь) \rightarrow 59.9 (мелочь, < 30 мм) \rightarrow 72.4 (хвосты).

В этом ряду Bg распределен следующим образом, г/т:

| | |
|---------------|--|
| В угле | 8 \rightarrow 8 \rightarrow 9 \rightarrow 6 \rightarrow 7 |
| На золу | 42 \rightarrow 15 \rightarrow 16 \rightarrow 10 \rightarrow 10 |

Как видим, в угле зависимости почти нет (слабое убывание), в золе же четкое убывание.

В юрских суббитуминозных углях месторождения Division Mountain (Юкон, Канада), в ряду нарастания средней зольности (A^d , %) «уголь 19.1 \Rightarrow углистые породы 46.4 \Rightarrow партинги 84.8 содержания Bg (г/т) изменяются своеобразно [356, р. 30]:

2 (1–4) \rightarrow 2 (1–4) \rightarrow 0.7 (0.4–1.2).

Очевидно, что такое распределение отражает доминирование сорбционного брома, скорее всего в форме $Bg_{орг}$.

Положение угля в колонке пласта

Данных почти нет, известны лишь единичные факты распределения брома без явной связи с зольностью. Так, в палеоценовом лигнитовом пласте Beulah, Северная Дакота (карьер Orange Pit) мощностью ~ 3.5 м наблюдается слабое, но вполне отчетливое накопление Bg в припочвенной

пачке мощностью ~ 0.5 м: 1.62 г/т против 0.55–1.40 г/т в остальной части пласта. Заметим, что для этой же пачки характерно и некоторое накопление Na (0.70 % против 0.51–0.63). Оба элемента не коррелируются с зольностью и рассматриваются как обладающие высокой «organic affinity» [590, p. 76, 78].

В колонке по бурогольному пласту миоценового месторождения Марица-Восток (Болгария) бром распределен неравномерно, давая всплеск примерно в 2 м ниже кровли. Содержания брома показывают тенденцию к негативной корреляции с зольностью и влажностью углей, а также с содержанием в них Cl и Na [462]. Впрочем, пласт мощностью около 13 м охарактеризован всего восемью пробами, что не позволяет судить о том, есть ли здесь специфический «контактовый» феномен в распределении брома.

В прикровлевой секции пласта верхнемеловых суббитуминозных углей общей мощностью 1.6 м (разрез Vesta Mine на месторождении Buttle River, в центральной Альберте, Канада), с зольностью 36.2 %, содержание Br резко повышено и составляет 4.23 г/т, тогда как в третьей от кровли секции с зольностью 24.6 % вдвое меньше – 2.10 г/т Br [489, p. 498]. Очевидно, что содержания брома нарастают непропорционально зольности. Следовательно, можно думать, что здесь проявлен эффект специфического «контактового» обогащения, которое не полностью контролируется зольностью.

4.5.8. ВОПРОСЫ ГЕНЕЗИСА

Повышенные концентрации Br в углях могут быть как син-, так и эпигенетическими. Как и для бора и хлора, главными факторами сингенетического накопления брома являются фациальный (влияние морских вод) и вулканогенный. Эпигенетические накопления брома свойственны углям, подвергшимся воздействию гидротерм, которые могут быть связаны с растворением эвапоритов.

Фаии торфонакопления

В Южной Греции отмечено относительное накопление брома (35.7–172.0 г/т) в плиоценовых и плейстоценовых лигнитах, тогда как для большинства остальных месторождений характерны содержания не выше 20 г/т. Первое считают указанием на влияние морских вод в период торфонакопления [484].

С помощью полуколичественной модификации локального микроанализа PIXE, в витринитах из западно-пенсильванского пласта Lower Kittanning были определены средние содержания Br (г/т) на нескольких площадях, где пласт перекрыт сланцами разной фациальной принадлежности [542, p. 252]:

21–42 (пресноводные) → 16–37 (лагунные) → 27–54 (морские).

Таким образом (вопреки ожиданиям и утверждениям авторов) сколь угодно отчетливой зависимости содержаний Br в витринитах от фациальной обстановки угленакопления не видно, хотя максимальные содержания Br отмечены все же именно в «морских» витринитах.

Распределение Br в семи профилях по пласту № 2 южно-африканского месторождения Witbank отражает, как полагают, обстановки торфонакоп-

ления. В профилях 1–3 (пресноводное флювиогляциальное торфонакопление) угли содержат 0.13–1.26 г/т Вг, а в профилях 4–7 (прибрежно-морское торфонакопление), в среднем заметно больше – 0.68–2.11 [533].

В верхней части пласта верхнемеловых суббитуминозных углей общей мощностью 1.6 м (разрез Vesta Mine на месторождении Buttle River, в центральной Альберте, Канада) находится прослой, обогащенный инертинитом (около 40 % против фонового для пласта 13–18 %). На фоне содержания брома в диапазоне 1.4–4.2 г/т в остальных углях пласта здесь зафиксирована явная негативная аномалия – всего 0.5 г/т [489, р. 498]. Поскольку эту аномалию нельзя увязать ни с зольностью, ни с сернистостью прослоя (здесь эти показатели мало отличаются от угля в остальной части пласта), приходится приписать ее именно специфике петрографического состава угля. Если уголь пласта трактуют как лагунное (brackish) образование, то существенно инертинитовый прослой с обилием фюзена формировался вне влияния богатых бромом лагунных вод – в субаэральной обстановке [489, р. 497].

Синхронный вулканизм ?

Обогащенные бромом (и хлором) бурые угли Болгарии (Бобов Дол и Балканбас) несут обильную и разнообразную низкотемпературную минерализацию (кварц, сульфиды, карбонаты, сульфаты, хлориды). Хотя эта минерализация эпигенетическая, присутствие в углях частиц вулканического стекла позволяет предполагать, что первоначальным источником брома и хлора могло быть и выщелачивание пирокластики [788, 789].

4.5.9. ПОВЕДЕНИЕ Вг ПРИ СЖИГАНИИ УГЛЕЙ

Л.Я. Кизильштейн изучал распределение брома при пылеугольном сжигании антрацитов Восточного Донбасса на Новочеркасской ГРЭС (первая цифра – концентрация, г/т, вторая – % от массы Вг в исходном товарном угле):

товарный уголь – 10.9 (100) \Rightarrow *шлак* – 0 (0) \Rightarrow *уловленный зольный унос* – 5.6 (10.6) \Rightarrow *эмитированный зольный унос* – 64.4 (6.5).

Таким образом, на этой ТЭС при пылеугольном сжигании Вг полностью отгоняется из шлака и концентрируется в уносах (в особенности в их тонкой фракции, проскочившей электрофилтры), что является прямым указанием на уход всего Вг в газовую фазу [104, с. 171, 173].

Л.Я. Кизильштейн предложил остроумный способ доказательства того, что Вг действительно конденсируется из газовой фазы на поверхности частиц зольного уноса. Для этого следует сравнить концентрацию Вг в двух равновеликих (средним диаметром около 0.17 мм) сферических частицах уноса – полых (с плотностью всего 0.60–0.65 г/см³) и сплошных. При равной толщине пленки конденсации (составляющей всего 2–4 мкм) в первых весовая концентрация Вг должна оказаться выше, ибо они имеют гораздо меньший вес. Результаты сжигания антрацитов Восточного Донбасса на Новочеркасской ГРЭС подтвердили эту догадку: в полых сферах оказалось 3.0 г/т Вг, а в сплошных – только 1.5 [104, с. 157]. По расчетам Л.Я. Кизильштейна, доля Вг, сосредоточенного в поверхностной пленке на частицах уноса (обоих типов), составляет 20 % [104, с. 160].

Атмосферная эмиссия

В общем, при всех технологиях сжигания, подавляющая часть (до 95 %) всего исходного количества Вг при сжигании углей уходит в атмосферу с дымовыми газами в виде Br_2 , HBr и, возможно, каких-то бромидов. Атмосферная эмиссия брома должна изучаться в связи с его токсичностью, которая связана с действием брома на органы дыхания человека, в частности при попадании в легкие «проскока» – тонкой фракции уноса. Как видно на примере сжигания углей ФРГ [381] твердофазная эмиссия Вг мало зависит от марки угля и способа его сжигания. Однако доля ее, по-видимому, очень невелика на фоне преобладающей газовой эмиссии.

Например, исследование болгарских энергетических углей на семи ТЭС показало, что в большинстве случаев значительная доля исходного брома в углях не остается в золе и не осаждается в уносах (улавливаемых на электрофильтрах), а уходит в атмосферу вместе с парами воды и другими газами [785].

Выше приводились данные Л.Я. Кизильштейна о распределении Вг в продуктах пылеугольного сжигания антрацитов на Новочеркасской ГРЭС, где твердофазная эмиссия Вг составляла всего лишь около 6 %. Расчет (по разности) показывает, что дополнительно еще около 83 % всего Вг выбрасывается в атмосферу в газовой фазе [104, с. 171, 173].

Энергетические каменные угли Австралии и США, импортируемые в Нидерланды, имеют среднюю зольность 11 % и среднее содержание Вг 5 г/т (или 45 г/т в пересчете на золу). По 16 сериям анализов, охвативших все нидерландские ТЭС с пылеугольной схемой сжигания, наблюдается следующее распределение концентраций Вг в технологической цепочке [657], г/т:

45 (зола исходного угля) \Rightarrow < 0.5 (золошлак) \Rightarrow 2 (уносы с четырех полей электрофильтров, с медианным диаметром частиц от 22 до 3 мкм) \Rightarrow 59 (эмитированный тончайший унос, три фракции с медианным диаметром от 3 до < 0.3 мкм).

Таким образом, бром в зольных отходах находится в резком дефиците, лишь незначительно обогащая тонкие уносы, что доказывает небольшую твердофазную эмиссию на фоне преобладающей газовой. При очистке дымовых газов от серы в системе влажных скрубберов удается одновременно значительно снизить и эмиссию брома [657].

Эмитированные зольные уносы от сжигания миоценовых лигнитов месторождения Сома (СЗ Анатолия, Турция) несут 2.5–9.0 г/т брома [691]. Если пересчитать на золу медианное содержание брома в лигнитах, составляющее примерно 1 г/т (по семи образцам, представляющим 7 шахт) получим около 5 г/т. Таким образом, бром в этих уносах не накапливается, очевидно, в основном уходя с дымовыми газами.

4.5.10. КРАТКИЕ ВЫВОДЫ

1. Кларк Вг в углях составляет 4–6 г/т угля и 32 г/т золы, а средний зольный КК (по новой оценке) – 0.7. Таким образом, Вг – неуглефильный элемент, но, тем не менее, носителем брома является органическое вещество угля.

2. В составе формы $\text{Br}_{\text{орг}}$ вероятно присутствуют две фракции – непрочная связанная с углем $\text{Br}_{\text{сorb}}$ и более прочная форма, по-видимому, $\text{Br}_{\text{био}}$.

3. Вследствие высокой талассофильности брома, паралические угли должны быть в среднем богаче бромом, чем лимнические (по аналогии с бромом и хлором).

4. По аналогии с хлором, можно допускать возможность эпигенетических накоплений Вг в углях при контакте их с бромсодержащими рассолами. Допускается также син- или эпигенетическое обогащение углей бромом из вулканогенных гидротерм и вследствие заноса в торфяники пирокластики.

5. При сжигании углей большая часть брома уходит в атмосферу. Очевидно, что доля эмитированного брома должна быть тем выше, чем выше в угле доля фракции $Vg_{орг}$; напротив, для брома в составе минерального вещества (например, иллита) можно ожидать перехода в шлак. В любом варианте бром в углях не представляет экологической опасности, поскольку доля его твердофазной эмиссии невелика.

4.6. ЙОД

По свидетельству Д. Свейна [768, р. 122], первые упоминания о присутствии йода в продуктах сжигания углей появились в Европе в 1839 г. [383], а самые ранние указания на присутствие йода в самих углях – в 1847–1852 гг. [435, 525, 641]. Из работ до 1930 г. называются также преимущественно биогеохимические исследования Т. фон Фелленберга и Й. Штоклазы.

Все же наибольшую известность получила немецкая работа 1930 г. [815]. В образцах каменных углей Рура, Саксонии и Вестфалии было определено 1–11 г/т йода. Затем йод обнаружили в бурых углях Германии в концентрации 1–6 г/т [796]. В послевоенные годы В. Штольпер оценил среднее содержание йода в бурых углях Восточной Германии более высокими цифрами 10–20 г/т [759], что согласуется с более поздними оценками для бурых углей района Эльбы – в среднем 14.5–17 г/т [419]. Низкие средние содержания йода, определенные в углях Аппалачей, Иллинойса и Запада США – 0.5–1.7 г/т [500], могут быть ошибочными, так как анализировались золы.

4.6.1. ОСОБЕННОСТИ ГЕОХИМИИ ЙОДА В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА

По данным [296, с. 73], для пресных вод 10 тропических и субтропических регионов (средняя минерализация 185 мг/л и $pH = 6.4$), общее среднее содержание I составляет 12 мкг/л при колебаниях средних от 4 (влажная саванна) до 20 мкг/л (субтропические леса). В болотных водах умеренно-влажного климата (средняя минерализация 89.5 мг/л и $pH 5.7$) среднее содержание (кларк) йода по оценке С.Л. Шварцева составляет 3.1 мкг/л [296, с. 109].

Вследствие легкого окисления иодид-иона I^- до элементарного I_2 , йод в отличие от брома является активным воздушным мигрантом. Поэтому атмосфера приморских районов сильно обогащена йодом, что приводит к накоплению его в растениях, почвах и торфах. Считают, что в последних он прочно удерживается торфяным ОВ, что делает его недоступным растениям [197, с. 97]. По свидетельству Д. Свейна, в торфах, в основном американских, содержится 12–40 г/т йода, а в европейских 1.2–32 [768, р. 123]. Экспериментально показано, что почвенная ФК имеет стандартный потенциал 0.5В. Это значит, что она способна восстанавливать йод из формы I_2 и I_3^- до иодид-иона I^- [750].

Другим существенным отличием I от Вг является менее прочная связь первого с рассеянным ОВ осадочных пород, откуда он на 80–100 % может

переходить в водную вытяжку. Поэтому считают, что мощные концентрации йода в пластовых водах связаны с извлечением его из ОВ, а не из солей [197, с. 97].

В дренажной системе около мощной ТЭС Savanna River Project (Южная Каролина, США) в течение года изучалось распределение I на пути от золотехранилища к соседнему болоту, куда по отводному каналу поступала зольная пульпа. Были получены следующие ряды концентрации I, г/т:

вода 0.1 → осадок 5 → водные растения 1 → беспозвоночные (3) (рыбы (0.4).

Таким образом, биота (особенно беспозвоночная) поглощает I из воды [400].

4.6.2. ОЦЕНКИ УГОЛЬНЫХ КЛАРКОВ

Ввиду ограниченного материала, которым мы тогда располагали, в 1985 г. кларки йода нами не вычислялись, а был лишь указан вероятный интервал для кларка: 10–20 г/т угля и 100–200 (?) г/т в пересчете на золу. Несмотря на крайнюю приблизительность этих оценок (и их вероятное завышение), они аттестовали йод как высокоуглефилльный элемент с вероятным зольным КК ≥ 20 [331, с. 210].

Вместе с немногочисленными прежними определениями, данные по содержаниям йода можно найти в работах по углям: Австралии [386], Англии [543, 803], Бельгии [365], Германии [592, 759, 796, 815], Канады [580], Китая [765], Нигерии [529], Польши [778], США [500], России [69], ЮАР [603].

Располагая этой информацией, Д. Свейн указал интервал средних содержаний йода для большинства углей 0.5–15 г/т [768]. Имеющиеся к настоящему времени данные показывают, что наша оценка кларка-85 была сильно завышенной, опубликованные цифры средних содержаний йода чаще всего меньше 10 и даже 5 г/т. Так, фоновое содержание йода в углях бывшего СССР В.Р. Клер оценивал цифрой 5 (?) г/т (что означает «прогнозируемые данные») [117, с. 68]. По данным девяти анализов ближе не охарактеризованных китайских углей, фоновые содержания I находятся в интервале от 0.5 до 5.0 г/т при среднем арифметическом 3 г/т [557, р. 45]. В трех товарных каменных углях Восточного Теннесси, сжигаемых на ТЭС, содержания йода по 26 пробам составляют в среднем 1.32 г/т (от 0.75 до 2.0) [639]. В семи каменных углях Австралии с зольностью от 5 до 26 % методом ИНАА определено 1.4 (< 0.3–2.8) г/т I [386]. В 15 образцах ближе не охарактеризованных китайских энергетических углей, проанализированных методом ИНАА, средние геометрические содержания йода составили 2.3 г/т (< 0.2–9.2). Соответствующие числа для шести образцов ближе не охарактеризованных канадских энергетических битуминозных и суббитуминозных углей более низкие, они составляют 1.0 г/т (< 0.5–3.1) [765]. В шести меловых суббитуминозных углях Нигерии содержится в среднем около 0.5 г/т йода (от 0.3 до 0.8 г/т), в зольном битуминозном угле йода заметно больше – около 4.5 [529].

Заметим, что потеря йода при озолении углей, а также и при нагревании рассеянного ОВ осадочных пород выше 150° [197, с. 360], подсказывает, что между каменными и бурными углями должны существовать неслучайные различия по содержанию йода. По-видимому, каменные угли в среднем беднее йодом, чем бурые. Эта картина может, однако, сильно маскироваться явлениями эпигенетического привноса йода в составе рассолов.

4.6.3. НОВЫЕ ОЦЕНКИ

Новый расчет кларков I, выполненный М.П. Кетрис в 2004 г., с подключением к оценке новых анализов, привел к следующим результатам:

бурые угли (8 выборки, около 50 анализов): 2.3 ± 0.4 г/т (уголь) и 13 ± 2 г/т (зола);

каменные угли (18 выборки, около 260 анализов): 1.5 ± 0.3 г/т (уголь) и 12 ± 5 г/т (зола).

Таким образом, прежняя оценка кларка I в углях существенно снизилась, причем, по-видимому, подтверждается предположение об обеднении йодом каменных углей по сравнению с бурыми. Однако хаотический вид частотных графиков показывает, что выборочная совокупность анализов еще далека от «насыщения». Это значит, что по мере накопления новых данных кларки йода еще обязательно изменятся (причем трудно сказать – в какую сторону).

Коэффициент углефилльности

Принимая прежний кларк йода в осадочных породах 2.1 г/т и общий зольный кларк йода 12.6 г/т, мы получим значение его зольного КК (коэффициента углефилльности), равное $12.6/2.1 \sim 6$. Таким образом, на уровне мировых угольных кларков йод аттестовался бы как высокоуглефилльный элемент. В отличие от двух других галогенов – хлора и брома, углефилльность йода даже увеличивается, если использовать современную средневзвешенную оценку кларка йода в осадочных породах, равную 1.1 г/т [68]. В этом случае коэффициент углефилльности йода оказывается равным 11.4.

4.6.4. ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ

Гиперболическая форма связи в координатах «зольность – I в золе», которая видна в известных данных Гуляевой и Иткиной [69], натолкнула Р. Финкельмана на мысль, что форма $I_{\text{орг}}$ доминирует только в самых малозольных углях при содержаниях в них йода ≥ 10 г/т. В углях более зольных (и более бедных йодом) должна доминировать форма $I_{\text{мин}}$ в составе глинистого вещества [471, р. 167]. Этот совершенно правильный вывод справедлив вообще для всех тех элементов, содержания которых в $A_{\text{сорб}}$ и $A_{\text{био}}$ заметно выше, чем в $A_{\text{тер}}$.

В товарных каменных углях и антрацитах Бельгии, сгруппированных по их назначению в ряд нарастающей зольности (бытовое топливо → коксование → промышленность → ТЭС), содержание I (г/т) изменяется следующим образом [365, р. 148]:

| | | | | |
|-----------------------------|---------|---------|---------|----------|
| Зольность, % | 3.7±0.8 | 5.4±2.3 | 6.0±0.9 | 32.5±9.9 |
| В угле | 3.0–1.4 | 4.1 | 1.3 | 4.0–1.5 |
| В золе (анализ) | 2.7 | 3.0 | | 2.5 |
| В золе (наш пересчет) | 81–26 | 76 | 22 | 12–5 |

Полная несходимость между анализом золы и пересчетом на золу ясно показывает почти тотальную потерю I при озолении. В распределении четко проявлено убывание содержаний I по мере роста зольности – не только в золе, но даже и в угле (редкий случай). Это указывает на явное доминирование формы $I_{\text{орг}}$.

Оценки «organic affinity» йода (доли $I_{\text{орг}}$ в валовом содержании йода в угле) для каменных углей из двух угольных пластов США, полученные с по-

мощью кривой обогатимости, составляют 67 (пласт Pittsburgh № 8, Западная Вирджиния) и 2 % (пласт Rosebud, Монтана), вне зависимости от зольности этих углей [466, р. 37–40].

Микрозондовое исследование лигнитизированной древесины, захороненной в плиоценовых галечниках вскрыши Павловского бурoughольного месторождения в Приморье, показало присутствие среди микроминеральных фаз йод-содержащих, в том числе йодаргирита AgI , а также йодида таллия (TlI) [254].

4.6.5. ВОПРОСЫ ГЕНЕЗИСА

Все генетические соображения в отношении брома сохраняют свою силу и для йода с той разницей, что I является одним из «микроэлементов» растений, и уже поэтому виртуальная фракция $\text{I}_{\text{био}}$ должна присутствовать в составе любого угля.

Вследствие талассофильности йода, его сингенетических накоплений следует ожидать в первую очередь в паралических углях. Так, в лигнитах Греции содержание йода не превышает обычно 1–5 г/т [484], но плейстоценовые лигниты Пелопоннеса несколько богаче (9.6 г/т), что можно связывать с влиянием близости моря в период торфонакопления.

Нельзя исключить и эпигенетическое обогащение углей йодом из термальных вод. Во всяком случае, экспериментально доказано, что каменные угли способны поглощать значительное количество йода, в общем убывающее по мере их метаморфизма. Например, жирный уголь Воргашорского месторождения (Воркутское месторождение Печорского бассейна) из 0.07 М раствора йода в 0.15 М водном растворе KI при 85 °C в течение 8 час поглотил около 7 мкМ/г йода (т. е. содержание йода в угле составило около 890 г/т). Хотя основным сорбентом йода является витринит, поглощение им йода имеет отчетливо нелинейный характер – с минимумом в области коксовых углей. При этом угольное ОВ образует с йодом донорно-акцепторный комплекс, в котором йод является акцептором электронов [224].

По аналогии с хлором, можно думать (хотя конкретными данными мы не располагаем), что «соляные» угли должны характеризоваться и повышенными содержаниями йода; такие накопления (если они существуют), являются эпигенетическими.

Интересно сравнить бром-йодные отношения углей и осадочных пород. Кларковое соотношение Br/I в глинах составляет 47.5, а в осадочных породах в целом $44/1.1 = 40$. Для углей величина Br/I получается равной $\sim 5/2 = 2.5$, что в 16–19 раз меньше. Это значит, что углефильный йод гораздо сильнее концентрируется углями, чем неуглефильный бром.

4.6.6. ВОПРОСЫ ЭКОЛОГИИ

Хотя йод является физиологически необходимым элементом, избыток его в воде или в воздухе может быть вреден.

Токсичность

Согласно российскому Справочнику [23], устанавливается норма среднесуточной концентрации йода в атмосферном воздухе населенных мест

0.03 мг/м³, и в воздухе рабочей зоны¹⁴, соответствующая 2-му классу опасности – 1 мг/м³.

Атмосферная эмиссия

По данным В. Штольпера [759] при промышленном сжигании и газификации углей йод полностью теряется, лишь при низкотемпературном коксовании часть его удерживается в коксе. В экспериментах Г. Лутца и др. (1978 г.) йод терялся даже при низкотемпературном озолении, что является косвенным указанием на присутствие формы I_{орг} (цит. по: [471, р. 166]).

Как видно на примере сжигания углей ФРГ [381], твердофазная эмиссия I (с зольным уносом, проскочившим электрофилтры) мало зависит от марки угля и способа его сжигания. Йод сильно накапливается (в 2.9–3.2 раза) в тончайшей фракции уноса по сравнению с основной массой уноса, задержанного на электрофилтрах.

Энергетические каменные угли Австралии и США, импортируемые в Нидерланды, имеют среднюю зольность 11 % и среднее содержание йода 2 г/т (или 18 г/т в пересчете на золу). По 16 сериям анализов, охвативших все нидерландские ТЭС с пылеугольной схемой сжигания, наблюдается следующее распределение концентраций I в технологической цепочке [657], г/т:

18 (зола исходного угля) ⇒ < 0.03 (золошлак) ⇒ < 0.6 (уносы с четырех полей электрофилтров, с медианным диаметром частиц от 22 до 3 мкм) ⇒ ? (эмитированный тончайший унос, три фракции с медианным диаметром от 3 до < 0.3 мкм).

Таким образом, йод полностью отгоняется из угля в атмосферу, не задерживаясь ни в шлаке, ни в уловленных уносах. Поскольку анализа тончайших уносов нет, неясно, какова возможная доля твердофазной эмиссии йода. Скорее всего, она невелика. Впрочем, при очистке дымовых газов от серы в системе влажных скрубберов, удастся одновременно значительно снизить и эмиссию йода [657].

4.6.7. КРАТКИЕ ВЫВОДЫ

1. Кларк йода в углях составляет 2.3 ± 0.4 и 1.5 ± 0.3 г/т угля для бурых и каменных углей соответственно. При среднем содержании в золе около 13 г/т йод аттестуется как высокоуглефилльный элемент. При этом часть йода в углях непременно должна быть первично-растительной (виртуальная фракция I_{био}).

2. Каменные угли, по-видимому, беднее йодом, чем бурые вследствие потерь йода при метаморфизме угольного ОВ. Паралические угли должны быть при прочих равных условиях богаче йодом, чем лимнические.

3. Допускается возможность эпигенетического I накопления в углях (по аналогии с хлором) из пластовых рассолов.

4. При сжигании углей значительная часть йода выбрасывается в атмосферу в составе газовой фазы и тонкой фракции зольного уноса, однако эта эмиссия йода скорее всего не представляет никакой экологической опасности.

¹⁴ Рабочей зоной считается пространство высотой до 2 м над уровнем пола или площади, на которой находятся места постоянного или временного пребывания работающих.

5.1. МЕДЬ

Вероятно, первое упоминание о меди в углях появилось в 1887 г., когда в золе вестфальских углей нашли 160–540 г/т Cu [704]. В дальнейшем описали медьсодержащие пириты из углей Англии и целый ряд собственных минералов меди: халькопирит, борнит, малахит [379]. Полный обзор всех работ XIX в., касавшихся находок в углях сульфидов тяжелых металлов, был сделан в 1915 г. А.Е. Ферсманом [286]. Поскольку медь легко определяется в массовых полуколичественных спектральных анализах золы углей, накопленная информация о содержаниях Cu в углях весьма обширна. Наиболее полный современный очерк геохимии Cu в углях дан в монографии [328, с. 234]. Ниже приведены основные выводы.

1. Кларк Cu в углях составляет $(15-16) \pm 1$ г/т. Если принять ее кларк в осадочных породах равным 31 г/т [68], то при среднем содержании в золе 92 г/т, Cu аттестуется как углефильный элемент ($KK = 3.0$).

2. Несмотря на умеренную среднюю углефильность Cu, известны угли, обогащенные медью на порядок выше кларкового уровня. Накопления Cu в углях могли быть как син-, так и эпигенетическими. С учетом российского норматива – 1996 (100 г/т угля и 500 г/т золы), зольные уносы от сжигания меденосных углей могут послужить дополнительным сырьевым источником меди.

3. Постоянное присутствие Cu как биофильного элемента в растениях и многочисленные экспериментальные данные о связывании ее гумусовым ОВ доказывают реальное существование формы $Cu_{орг}$ в углях в виде виртуальных фракций $Cu_{био}$ и $Cu_{сорб}$. Роль $Cu_{сорб}$ при низких содержаниях Cu в углях, по-видимому, невелика. В современных кислых средах для Cu характерен скорее вынос, чем накопление. Видимо, при околоскларковых содержаниях в углях доминируют $Cu_{био}$ в составе формы $Cu_{орг}$ и $Cu_{тер}$ в составе формы $Cu_{мин}$. Однако при повышенной сернистости углей обычно доминирует сульфидная медь $Cu_{сульф}$.

4. Несмотря на многолетнее изучение в почвоведении, химическая природа $Cu_{орг}$ еще не вполне ясна. Допускается возможность химического взаимодействия Cu практически со всеми функциональными группами гумусового ОВ – карбоксильными, фенольными, карбонильными. При реакциях Cu с азотсодержащими ОВ типа меланоидинов вероятным считают образование хелатов. Тем не менее, как и для всех остальных металлов-сульфофилов (Pb, Zn, Ag, Mo и др.) не вызывает сомнения экспериментально доказан-

¹ Звездочкой отмечены элементы, рассмотренные в монографии «Токсичные элементы-примеси в углях» [328].

ный процесс перераспределения $Cu_{орг} \Rightarrow Cu_{сульф}$, который развивался в диагенезе при появлении в среде H_2S . Итогом такого процесса в углях может быть формирование *микроминеральных* выделений сульфидов меди, наблюдавшихся Р. Финкельманом под электронным микроскопом. Это позволяет предполагать, что в сернистых углях современные соотношения форм $Cu_{орг}$ и $Cu_{мин}$ не отвечают первоначальным, когда доля формы $Cu_{орг}$ была выше.

5. Изучение современных меденосных торфяников и модельные эксперименты показывают, что для сингенетических концентраций Cu в углях были благоприятны три условия: а) поступление в торфяники ореольных меденосных вод рудных месторождений; б) околонейтральная или даже щелочная среда, обеспечивающая прочное связывание Cu терригенным гумусовым ОВ в форме нерастворимых гуматов и аквагенным сапропелевым ОВ в форме меланоидинов; в) озерно-болотные фации, в которых могло накапливаться азотистое сапропелевое ОВ.

Отчетливое тяготение Cu к сульфидам в ряде каменных углей Европы и США, ее «гидротермальный» парагенезис, контроль меденакопления гидрогеологическими и структурными факторами указывают на эпигенетические гидротермальные процессы меденакопления. Накопление меди может реализоваться и при гипергенном окислении угленосных толщ, когда Cu поглощается из холодных вод новообразованными гумусовыми кислотами.

6. Токсичность меди требует корректного определения уровня ее опасных концентраций в углях. Предварительно можно принять, что таким уровнем является концентрация Cu в угле, на порядок превышающая кларк (т. е. в среднем около 100 г/т сухого угля). При этом основную опасность представляет не столько атмосферная эмиссия Cu при сжигании углей, сколько выщелачивание золоотвалов, остающихся после сжигания сернистых углей.

Некоторые новые данные

За период подготовки и публикации очерка «Медь» [328], в нашем распоряжении оказались дополнительные данные о содержаниях и форме нахождения Cu :

на Средне-Бикинском палеогеновом германий-угольном проявлении Приморья [245, с. 477]; на среднеазиатских уран-угольных месторождениях [245, с. 483];

в товарных энергетических лигнитах Болгарии [791]; в минерализованных анкеритом углях Верхнесилезского бассейна [696]; в молодых лигнитах Греции [699, р. 264–266]; в углях Китая [414–417, 557, р. 45; 834, р. 55–56]; в пиритах из китайских углей [558]; в уносах от сжигания бурых углей Австралии [351]; в карбоновых углях Кентукки и Индианы [644, 652].

Например, по данным, сведенным В.В. Серединым, мощные аномалии Cu (г/т) зафиксированы на среднеазиатских инфильтрационных уран-угольных месторождениях: Шубаркольском – до 7000, Кольджатском – до 1500 и Нижне-Илийском – до 480 [245, с. 483].

Появились также дополнительные сведения экологического толка: об атмосферной эмиссии меди при сжигании углей на ТЭС Европы [401]; о выщелачивании меди из уносов ТЭС Болгарии [791]; о поведении меди при сжигании на ТЭС углей Испании [791, р. 1567, 1574] и Бразилии [703, р. 5].

5.2. СЕРЕБРО

Первое упоминание о серебре в углях (1875 г.) связано с гидротермальной (U–V–Ag) минерализацией, описанной в угольной шахте вблизи Олд-Лейден, Колорадо. Много позже Ag было открыто в зольных уносах [719] и, наконец, обнаружено в золах углей Европы [510] и Австралии [748]. В печати промелькнуло сообщение о добыче Ag и Au из угольного кокса в Вайоминге (1912 г.), хотя последующее опробование в 1960-х гг. не подтвердило обогащения этих углей ни серебром, ни золотом.

В целом имеющиеся данные разрознены и с трудом поддаются обобщению. Дело в том, что при кларке Ag в глинистых породах (по разным оценкам) от $7 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ % чувствительность массовых спектральных анализов на Ag ограничена порогом $0.5\text{--}1.0 \cdot 10^{-4}$ %. *Это значит, что массовые анализы не позволяли определять серебро в околокларковых содержаниях.* Например, в золе триасовых углей Челябинского бассейна Ag встречено только в 1 % из 784 проанализированных проб [4]. В золах карбоновых углей Львовско-Волынского бассейна Ag вообще не обнаруживается полуколичественным спектральным анализом, оно отмечено только в золах тяжелых фракций некоторых пластов в содержаниях, составляющих первые г/т [199]. Только в 1970–1980-е гг., когда стали доступны атомно-абсорбционные и нейтронно-активационные методы анализа, позволяющие определять Ag в околокларковых концентрациях, появились региональные работы, основанные на анализах массового материала [113, 460].

5.2.1. ОСОБЕННОСТИ ГЕОХИМИИ СЕРЕБРА В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА

Гипергенная геохимия Ag изучена слабо. Гидрохимики отмечают, что концентрации Ag в природных водах чрезвычайно далеки от насыщения и относят Ag к числу хороших мигрантов. В частности, эксперименты показали, что в концентрации 0.01 мкг/л Ag практически не осаждается небольшими количествами ($2\text{--}20$ мг/л по $C_{\text{орг}}$) ГК и ФК [281]. Однако высокие концентрации Ag (20 мг/л и больше) в щелочной вытяжке торфяных ГК удаётся осадить в виде Ag_2O [85].

В подземных водах Южного Урала и Северного Казахстана фоновые содержания Ag близки к пределу обнаружения (0.1 мкг/л) и только в 2–10 % проб превышают 1–2 мкг/л, причем аномалии не зависят от химического класса вод [292]. По другим данным, фоновые содержания Ag в подземных водах окислительных обстановок составляют 0.1–0.6 мкг/л, в глеевых несколько ниже – 0.05–0.5 мкг/л [282].

В пресных водах влажной саванны среднее содержание Ag составляет 0.19 мкг/л [296, с. 73]. В болотных водах умеренно-влажного климата (средняя минерализация 89.5 мг/л и pH 5.7) среднее содержание (кларк) серебра, по оценке С.Л. Шварцева, составляет 0.26 мкг/л. При этом для Норильского района [296, с. 29] замечено некоторое различие состава болотных вод в разных вмещающих породах: менее кислые болотные воды в карбонатных породах (pH 6.9 против 6.0) сильнее минерализованы (128 мг/л против 99) и несколько богаче серебром – 0.07 мкг/л против 0.05 в породах некарбонатных.

Намного выше содержания Ag в ореольных водах рудных месторождений. В сильно кислых рудничных водах на медно-висмутовых месторождениях Верхнего Карамазара содержание Ag достигает 53.5 мкг/л при среднем 26.7 мкг/л и быстро снижается до фоновых значений (0.84 мкг/л) при удалении от месторождений, возрастании pH вод и убывании в них отношения $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$ [192].

Изучение продуктов Камчатского БТТИ (Большого трещинного Толбачинского извержения 1975–1976 гг.) показало, что Ag интенсивно мигрирует из базальтового магматического расплава в газовую фазу, что приводит к обогащению серебром атмосферных осадков и поверхностных вод в окрестностях вулкана, а также к сорбции ощутимых его количеств на поверхности пепловых частиц [164]. Наши расчеты показали, что при выщелачивании слоя пепла толщиной 1 см в колонне воды высотой 10 см (т. е. при Т:Ж = 1:10) концентрация Ag в воде составит 0.01 мкг/л, что даст ощутимую добавку к гидрохимическому фону болотных вод. Если же принять Т:Ж = 1:1 (выщелачивание 10 см слоя пепла в колонне воды высотой 10 см), то концентрация Ag в воде возрастет на порядок (0.1 мкг/л) [320, с. 180; 308, с. 365].

В гидротермах вулканических областей содержание Ag достигает 0.2–0.3 мг/кг. Аномально высокие содержания Ag (до 2.7 мг/кг) отмечены в углекислых хлоридных рассолах Калифорнии и в Cl–Ca метаносных рассолах эвапоритовых толщ Восточной Сибири (до 2.2 мг/кг). Считают, что в кислых термах Ag переносится в форме галлоидных и сульфатных комплексов, а в щелочных – в форме сульфидного (AgS^-) или оксидного (AgO^-) комплексов [18].

Данные о биофильности Ag не вполне ясные. В сухом тотальном планктоне среднее содержание Ag составляет 3.3 г/т, а КБП получается очень высоким – $1 \cdot 10^4$ [330, с. 11]. С этим согласуется высокий кларк Ag в черных сланцах, составляющий 1.6–1.7 г/т [330, с. 52]. Совсем другие цифры характеризуют биофильность Ag в наземных растениях. Среднее содержание Ag в растениях-торфообразователях Европейской России со средней зольностью 2.7 % оценивают в 0.03 г/т [232], что дает на золу ~ 1.1 г/т. Фоновые содержания Ag в золе растений Сибири составляют 0.п г/т, аномальные содержания на 1–2 порядка выше, вплоть до 300 г/т.

Серебро обычно ведет себя как низкобарьерный (пассивный) и среднебарьерный элемент, т. е. такой, поглощение которого растениями ограничивается барьерами низким (2–3 фоновых значения) или средним (до 10 фоновых значений) и далее при увеличении содержания Ag в почве не растет. Все же в 9 из 90 изученных биологических объектов Сибири концентрации Ag превышали фон в 100 раз и более. Растениями-концентраторами Ag являются осока, костер, кора березы и некоторые другие [123]. По свидетельству А.Л. Ковалевского, в так называемых фитошлихах – концентрате фитолитов, выделенных из живых растений, установлен кераргирит в частицах размером 4–40 мкм [124, с. 103].

Серебро в гумусовом ОВ

Аспекты органической геохимии Ag изучались в экспериментах Гр. Ескенази, которая использовала в качестве сорбентов Ag из азотнокислого раствора с концентрациями 1–35 мг/50 мл торф и петрографические компоненты болгарских углей – ксилениит и витринит. При увеличении концент-

рации Ag в растворе от 20 до 700 мг/л, сорбированные концентрации Ag в торфе также нарастают от 0.19 до 3.9 %². Из раствора с концентрацией Ag 100 мг/л витринит и ксилениит поглощают серебро до концентрации 1 %. Большая часть сорбированного Ag была прочно связана с ОВ, так как винной кислотой десорбировалось только 6.1–11.7 % захваченного серебра. Торфом Ag связывалось слабее, чем бурый уголь: десорбция составляла 20–55 %. Все эти данные характеризуют поглощение Ag при оптимальном рН 5.5. При рН < 4 сорбция быстро ослабевает, что связывают с уменьшением степени диссоциации функциональных групп гумусового ОВ. Следовательно, речь идет о хемосорбции, а не простой физической сорбции. Сорбционное равновесие достигается медленно – за двое суток, что может указывать на постепенный переход менее прочно связанных форм Ag в более прочные. Присутствие в растворах большого количества других ионов сильно ослабляет сорбцию Ag, при избытке сульфата Al сорбция вообще не идет. В итоге исследовательница заключила, что *«серебро относится к гуминофильным элементам, и, следовательно, существуют потенциальные возможности его концентрации путем сорбции»* [85, с. 203].

Косвенным подтверждением такого вывода являются и опыты по сорбции ультрамикроколичеств Ag из морской воды на технических окисленных углях, где наблюдались коэффициенты обогащения порядка 10^3 – 10^4 [275]. Об этом же свидетельствуют накопления Ag в окисленных углях Экибастуза (вместе с Cu, Zn и другими элементами-примесями), которые, как полагают, происходили путем сорбции из ультраобеденных поверхностных вод [229].

Серебро в торфах

По одной из оценок, в торфах бывшего СССР содержится в среднем 0.1 г/т Ag [302, с. 125]. Скорее всего, эта цифра характеризует золу, а не торф, поскольку для низинных торфяников Европейской России приводились средние содержания Ag на порядок ниже – 0.01 г/т сухого торфа [231]. При средней зольности торфа 10–20 % это даст на золу 0.05–0.1 г/т Ag. В торфах юга Западной Сибири, в среднем по 613 анализам, содержится 0.32 г/т Ag [160] (скорее всего – в золе).

В табл. 77 сведены данные о содержаниях Ag в растительности и торфах Большого Васюганского болота – крупнейшего торфяного массива на планете. Цифры получены путем нейтронно-активационного анализа 53 проб растений и 306 проб торфов³. Как видно, содержания Ag в растительности различаются не сильно. Существенно, что содержания в торфах оказываются ниже, чем в растительности, что указывает на вынос Ag при торфообразовании. Такой вывод важен для угольной геохимии; *можно предположить, что в малозольных углях с низкими содержаниями Ag значительная доля его представлена первично биогенной фракцией растительной золы – $Ag_{био}$* .

В греческом торфянике Филиппи содержания Ag составляют 0.2–1.0 г/т золы [584, р. 1479], при средней зольности 34.3 % это дает в среднем 0.57 г/т золы Ag⁴.

² Наши пересчеты с мг-экв в %.

³ Средние по торфам рассчитаны нами с исключением цифр по осушенным торфяникам.

⁴ Наши расчеты.

Таблица 77

Средние содержания золы (числитель, %) и Ag (знаменатель, г/т) в растениях и торфах Большого Васюганского болота
(составлено по данным В.К. Бернатониса и др., 2002 г. [24, с. 209–212])

| Материал | Тип торфяников | | | Среднее* |
|-------------|----------------|------------|------------|------------------|
| | Верховой | Переходный | Низинный | |
| Деревья | 2.03/0.16 | 2.02/0.41 | 2.51/0.26 | 2.19/0.28 |
| Кустарнички | 2.51/0.13 | 2.15/0.43 | 6.17/0.27 | 3.61/0.28 |
| Травы | 7.40/0.29 | 6.18/0.18 | 12.27/0.35 | 8.62/0.27 |
| Мхи | 3.17/0.49 | 3.45/0.34 | 9.78/0.21 | 5.44/0.35 |
| Торф | 2.95/0.045 | 6.20/0.11 | 8.30/0.15 | 5.82/0.10 |

* Наш расчет.

5.2.2. ОЦЕНКИ УГОЛЬНОГО КЛАРКА

Вычисленные нами в 1985 г. кларки Ag в углях составляли 0.3 ± 0.1 г/т и 0.4 ± 0.1 г/т, а для зол – ~ 1 г/т и ~ 2.5 г/т для бурых и каменных углей соответственно. Скорее всего наши оценки получились завышенными в 3–4 раза.

Так, фоновое содержание серебра в углях бывшего СССР В.Р. Клер оценивал цифрой 0.1 г/т, «локально-высокое» – 1–10 и «предельное» – 28 [117, с. 68]: В углях Кузбасса среднее содержание Ag оценивают в 0.02 г/т, но вследствие резкой левой асимметрии распределения, медиана получается на порядок ниже – 0.002 г/т [6]. Очень малая величина такой оценки вызывает некоторое сомнение. Средние содержания Ag в углях США (837 анализов) составляют 0.09 г/т [477]. Согласно оценкам В. Боушки и И. Пешака [374], кларк Ag (среднее арифметическое по 1404 анализам) для бурых углей мира составляет 0.17 г/т. Д. Свейн оценивает угольный кларк Ag $< \sim 0.1$ г/т, при интервале среднего для большинства углей 0.02–2 г/т [768]. Средние содержания Ag для 12 месторождений Болгарии (680 количественных анализов) заключено в интервале 0.02–0.19 г/т [448], что опять-таки ниже нашего кларка.

В работе турецких химиков-аналитиков приведены нейтронно-активационные анализы разновозрастных углей каких-то «пяти зон», из которых следует, что содержания серебра составляют всего 0.027–0.068 г/т [348]. Гораздо больше серебра в суббитуминозных нижнеэоценовых углях бассейна Соргун: в среднем 0.1 г/т Ag, максимально до 0.5 [589].

По данным 98 анализов ближе не охарактеризованных китайских углей, фоновые содержания Ag находятся в интервале от 0.1 до 1.0 г/т, при среднеарифметическом 0.5 г/т [557, р. 45].

5.2.3. НОВЫЕ ОЦЕНКИ

Новый расчет кларков Ag, выполненный М.П. Кетрис в 2005 г., показал, что подключение к оценке большого количества новых анализов по ранее слабо изученным (или вовсе не изученным) углям привело к следующим результатам (рис. 34):

бурые угли (63 выборки, около 13.2 тыс. анализов): 0.09 ± 0.02 г/т (уголь) и 0.59 ± 0.09 г/т (зола);

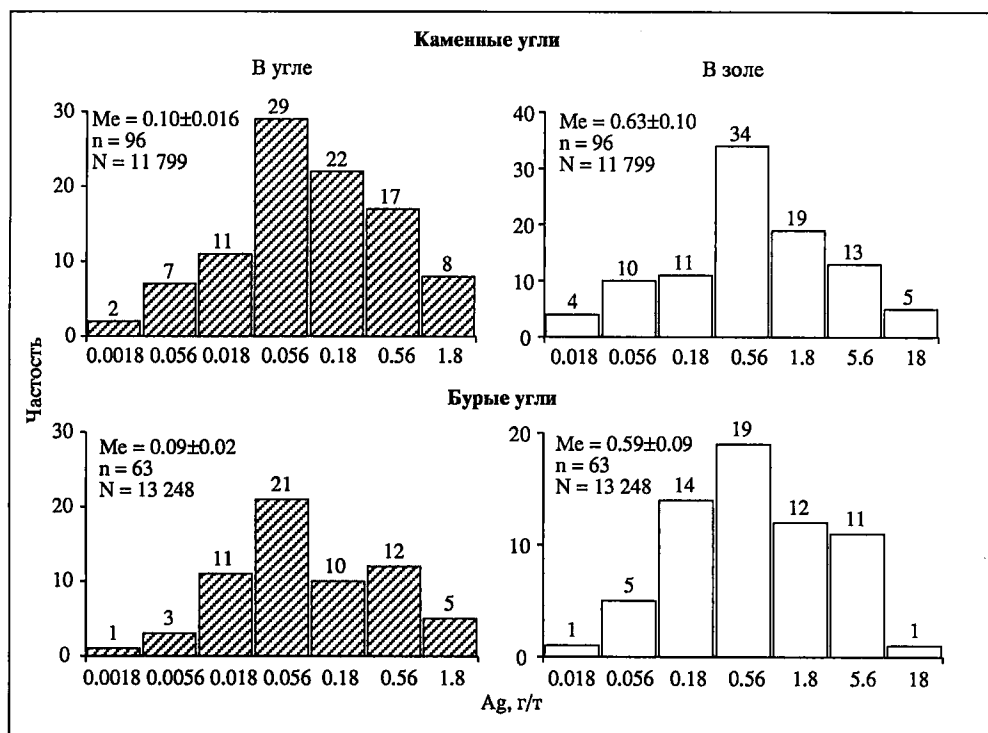


Рис. 34. Частотное распределение Ag в углях мира.
N – число анализов, n – число выборок, Me – медианное содержание

каменные угли (96 выборок, около 11.8 анализов): 0.10 ± 0.02 г/т (уголь) и 0.63 ± 0.10 г/т (зола).

Таким образом, прежняя оценка кларка Ag в углях снизилась в 3–4 раза, второе снизилась и оценка зольного кларка серебра.

Коэффициент углефилльности

В итоговой лекции В. Гольдшмидта был определен коэффициент обогащения Ag «богатых» зол углей (со средним содержанием Ag 2 г/т), равный 20 в сравнении с кларком земной коры, который принимался равным 0.1 г/т [505]. Эта первая оценка коэффициента углефилльности Ag была сильно завышена. Принимая кларк Ag в осадочных породах равным 0.12 г/т [68], получаем зольный КК серебра $0.61/0.12 = 5.1$. Таким образом, на уровне мировых угольных кларков Ag аттестуется как высокоуглефилльный элемент.

Среднее содержание Ag в золе среднекариновых углей Черногорского месторождения Минусинского бассейна (76 анализов) составляет 0.16 г/т, или 0.036 г/т в пересчете на уголь. Среднее содержание Ag во вмещающих породах этого месторождения (133 анализа) – 0.05 г/т [9]. Расчет регионального коэффициента углефилльности дает значение ~ 3. Таким образом, Ag для данных углей – углефилльный элемент. В других месторождениях бассейна серебра меньше, и соответственно коэффициент углефилльности Ag для них должен быть, по-видимому, ниже.

5.2.4. НЕКОТОРЫЕ УГЛИ, ОБОГАЩЕННЫЕ СЕРЕБРОМ

Распределение серебра отличается большой дисперсией. Есть бассейны, где аномальные содержания крайне редки, но имеются и такие, которые определенно «заражены» серебром (с частыми аномалиями), что отражается и в повышенном среднем содержании. Например, в Кузбассе только в двух пробах из 1500 проанализированных, содержание Ag превысило 1 г/т угля [6], тогда как в карбоновых каменных углях Восточной Германии, Чехии и Западной Вирджинии (США) серебро является широко распространенной примесью.

Россия: разные угли

Согласно российскому нормативу 1996 г., в качестве «минимального содержания, определяющего возможную промышленную значимость товарных энергетических углей», принято содержание Ag 1 г/т угля и 5 г/т золы [89, с. 14]. Однако согласно новой оценке [245], угли представляют промышленный интерес только при содержании Ag не ниже 10 г/т золы.

Восточный Донбасс: карбоновые каменные угли. По выборке 307 проб среднее содержание Ag в каменных углях и антрацитах составило 0.17 г/т. На этом фоне выделяются угли пласта k_3 в восточной части Шахтинско-Несветаевской синклинали на юге территории со средним (по 12 пробам) 0.38 г/т. Здесь Ф.Ф. Таранушич выделяет субширотный «стронций-золото-полиметаллический пояс», связывая вышефоновое накопление элементов-примесей с гидротермальными процессами, порожденными магматизмом [265].

Северный Кавказ: юрские угли Хумаринского месторождения. Если верить данным Л.Я. Кизильштейна [104], в легкой фракции этих углей (с зольностью 2.2 %) содержание Ag достигает 17 г/т угля или 773 г/т золы.

Камский бассейн: визейские и верхнепермские угли. В визейских углях Мелекесской впадины отмечены аномалии Ag до 8 г/т угля, а в мелких проявлениях верхнепермских углей аномалии достигают 34 г/т при том, что фоновые содержания серебра в углях не превышают здесь 0.0п г/т Ag [59, с. 156].

Кизеловский бассейн: визейские угли. В углистых песчаниках, вмещающих полутораметровый (неназванный) угольный пласт, методом ICP-MS была зафиксирована аномалия Ag – 0.38 г/т [271].

Улугхемский бассейн. В скважинах, вскрывших пласт Улуг на Восточной угленосной площади содержание Ag достигает 2 г/т при среднем 0.26 г/т [278, с. 318].

Прибайкалье: неогеновые бурые угли. В скв. С-1, пройденной в рифтогенной Тункинской впадине (у южного конца оз. Байкал), в интервале 961.5–996.0 м встречены бурые угли и углистые глины. По шести анализам содержание Ag составляет 0.04–0.37, в среднем 0.17 г/т (и 1.66 г/т золы). Томские геологи, со ссылкой на работу М.Я. Шпирта и др. (1994), указывают на аномалию серебра 2 г/т в углях Хольболджинского разреза [12, с. 142].

Приморье: германий-угольные месторождения. По данным В.В. Середина [245, с. 495], аномальные содержания Ag, достигающие 30–50 г/т угля выявлены в эоценовых углях Ванчинского углепроявления и Нижне-Бикинского месторождения, а также в миоценовых углях Павловского месторождения. В углях обнаружены микроминеральные формы самородного Ag и аргентита. На Нижне-Бикинском месторож-

дении выявлен, согласно В.В. Середину, самый мощный из известных сегодня в мире сереброносных пластов, где в интервале длиной 5.4 м содержание Ag составляет 6–21 г/т. В золе легкой фракции, выделенной из этих углей, концентрация серебра составляет 198 г/т, «что близко к промышленным его содержаниям в рудах традиционных типов» [245, с. 496].

Казахстан: юрские бурые угли

В ураноносных углях Шубаркольского и Нижне-Илийского месторождений (а также и за пределами ураново-рудных тел) содержание Ag достигает 52 г/т угля и 210 г/т золы [115]. На Нижне-Илийском месторождении отмечено два максимума серебра в зональном профиле: в окисленных и в пиритизированных углях [109]. Вероятно, в первом случае серебро присутствует в самородной, а во втором – в сульфидной форме.

Киргизия: юрские бурые угли

По свидетельству В.В. Середина, на уран-угольном Кольджатском месторождении отмечались аномалии Ag до 4 г/т [245, с. 483].

Таджикистан: юрские каменные угли и антрациты

В трех (из четырех) районах горного обрамления Таджикской депрессии средние содержания серебра в юрских каменных углях повышены против кларка (табл. 78).

Максимальные содержания Ag в золе углей Зеравшанской депрессии достигают 663 г/т [45]. В частности, в антрацитах Назар-Айлоковского месторождения установлена заметная концентрация Ag, содержания которого в золе малозольных ($A^d = 3.2\%$) и высокозольных ($A^d = 17.9\%$) углей составляют 21.3 (до 50) и 10 г/т, что намного выше зольного кларка Ag для каменных углей [46].

Таблица 78

Содержания серебра в юрских каменных углях Таджикистана

(составлено по данным Ю.Я. Валиева и др., 2002 г. [45, с. 107])

| Угленосный район | Угли | Зольность, %* | Число анализов | Содержание Ag, г/т (в скобках – пределы среднего) |
|--|---------------|---------------|----------------|---|
| Южные и юго-западные отроги Гиссарского хребта | Малозольные | 5.0 | 18 | 1.3 (0.36–2.7) |
| | Среднезольные | 22.3 | 17 | 1.9 (0.3–10) |
| Зеравшанская впадина | Малозольные | 6.1 | 4 | 2.3 (0.5–11.5) |
| | Среднезольные | 20.0 | 19 | 9 (0.56–112) |
| Юго-западные отроги Алайского хребта | Малозольные | 4.0 | 10 | 0.73 (0.17–1.05) |
| | Среднезольные | 14.8 | 2 | 2 (1.5–2.5) |
| Западные отроги Дарвазского хребта | Малозольные | 2.9 | 8 | 3.2 (0.6–10) |
| | Среднезольные | 25.9 | 13 | 4.8 (0.6–39) |

* Наша оценка.

Польша: миоценовые бурые угли

Два мощных пласта Житавского бассейна (Нижний – до 90, Верхний – до 22 м) обогащены серебром – 4.6 г/т Ag в золе [591]⁵.

⁵ Впрочем, из текста публикации [591] неясно, дана ли цифра содержания на уголь или на золу. Если верно первое, то содержания следует увеличить в 2.5–5 раз.

Болгария: бурые угли

Еще недавно в углях Болгарии аномальные содержания Ag отмечались только в связи с эпигенетической сульфидной минерализацией – в зонах аргиллизации возле триасовых траппов [198]. Однако недавние работы Гр. Ескенази и Й. Кортенского, выполненные на современном аналитическом уровне, позволили обнаружить слабые аномалии серебра (на уровне 1.5–4.0 г/т золы) в целом ряде болгарских углей: на месторождениях Марица-Запад, Ораново, Карлово, Белобрег, Самоково [130, 129, с. 251; 131, с. 182; 132, с. 178; 460, 611, р. 80].

Среди 12 обследованных Гр. Ескенази и Е. Минчевой болгарских месторождений наибольшее содержание Ag обнаружено в верхнеэоценовых каменных углях Пчеларово: 0.19 г/т угля и 0.92 г/т золы. В околоугольных углистых породах с зольностью 50–60 % содержание Ag в среднем выше, чем в углях: 0.10–0.20 г/т угля против 0.02–0.11 г/т. Здесь выделяются углистые породы Бургасского бурогоугольного месторождения (верхний эоцен) – 0.33 г/т (и 0.55 г/т золы). Партинги, имеющие зольность 85–95 %, несут примерно столько же Ag, как и околоугольные породы: 0.04–0.26 г/т с максимумом в лигнитовом неогеновом месторождении Елхово – 0.35 г/т (и 0.41 г/т золы) [460].

В золе миоценовых лигнитов Западно-Марицкого бассейна в ЮВ Болгарии содержится в среднем по 31 пробе 4.2 г/т Ag, что дает в пересчете на уголь 0.73 г/т Ag⁶. Содержание в золе более чем вчетверо превышает зольный кларк серебра для бурых углей [130]. В золе плиоценовых лигнитов Карловского грабена содержится в среднем около 2.9 г/т Ag (втрое выше зольного кларка бурых углей), что дает в пересчете на уголь около 0.6 г/т Ag [129, с. 251]⁷. Среднее содержание Ag в золе плиоценовых лигнитов Белобрежского бассейна составляет 1.7 г/т, что почти вдвое превышает зольный кларк бурых углей [131, с. 182].

Турция: товарные лигниты

В товарном лигните с зольностью 11.7 % содержание Ag составляет 5.9 г/т, но в четырех других пробах с зольностью 10.8–22.5 % серебро методом ИНАА не обнаружено [341].

Словакия: миоцен-плиоценовые лигниты

В сравнительно недавно обнаруженных лигнитах южной Словакии (месторождение Пуканец) по анализам пяти образцов с зольностью 4–61 % содержание серебра от 3.1 до 11.8 г/т. При этом два образца с западной периферии залежи втрое богаче серебром, чем три образца из ее центральной части [777].

Чехия: карбоновые каменные угли

В углях Остравско-Карвинского бассейна среднее содержание Ag составляет 4–5 г/т золы при максимальном 100 г/т золы (Карвинская область, шахта «1 мая», пласт 177, A = 8.6 % [596]. По данным В. Боушки [370] в золе антрацитов (Лотице близ Чешских Будейовиц) содержание Ag достигало 113 г/т. Он же цитирует и другие полуколичественные данные чешских авторов, некоторые из которых дают для Ag интервалы содержаний в золах 0.01–0.1 и даже 0.1–1 %! К сожалению, никакой дополнительной информации об этих колоссальных цифрах не приводится, так что достоверность их оставляет желать лучшего.

⁶ Наш пересчет, принимая среднюю зольность 17.4 %.

⁷ Наш пересчет, принимая среднюю зольность 20.2 %.

Германия: каменные угли

В углях Восточной Германии среднее содержание Ag равно 0.66 г/т или 5.3 г/т золы, а в двух месторождениях (Крок и Эренкаммер) достигает 1.2–2.5 г/т угля и 7.7–12.0 г/т золы [631].

Бельгия: карбоновые каменные угли

Судя по имеющимся данным, каменные угли определенно обогащены серебром – даже в угле среднее содержание Ag (0.7–1.2 г/т) выше кларка глинистых пород [365, р. 148].

США: карбоновые каменные угли

Даже среднее содержание Ag в углях Западной Вирджинии составляет 0.8 г/т угля или 9.9 г/т золы [538]. Ураганное содержание серебра 66 г/т (или ~ 500 г/т на золу), найдено в высокосернистом пенсильванском угле Техаса (месторождение Форт Ворд) [477]. Здесь Ag ассоциирует с Zn и Pb, и, по-видимому, присутствует в эпигенетических прожилках сфалерита [478].

Венесуэла: палеогеновые суббитуминозные угли

По данным 78 анализов верхнепалеоценовых углей бассейна Тачира в ЮВ Венесуэле, они явно обогащены серебром, содержания которого достигают 0.7 г/т. Если пересчитать среднегеометрическое содержание (0.11 г/т) на золу (средняя зольность – 7 %), то получим около 1.6 г/т Ag в золе [649].

5.2.5. УГОЛЬНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ

Уже довольно давно известны факты накопления серебра в угольных включениях, как с видимой минерализацией, так и без нее. Так, весьма высокие эпигенетические концентрации Ag, связанные с угольным ОВ, описаны в Канаде Р. Бойлом [375] и характеризуют угольные включения в песчаниках карбона, сильно минерализованные пиритом, халькозином, борнитом и халькопиритом. Например, включения из шахты Дорчестер вблизи Саквилла содержали до 190 г/т Ag. В среднем по 11 выборкам (560 анализов) золы угольных включений содержат 5.6 ± 3.8 г/т Ag [311, с. 106], что почти на порядок выше зольного кларка Ag для углей в пластах. В золах двух углефицированных стволов, сложенных витреном ($A^d = 5.5\text{--}6.0\%$) и захороненных в нижнемеловых дельтовых песках на р. Чаакийя (Приякутский район Ленского угленосного бассейна), содержится 16–24 г/т Ag [309].

Содержание Ag в витренизированных древесных включениях на месторождении Волче Поле резко различается в зависимости от содержания железа в золе. К такому выводу можно прийти на основании табличных данных, приведенных Гр. Ескенази [456]. Сравнение содержания Ag в золе включений витренизированной древесины (обломок ствола, 3.5×0.15 м) с геохимическим фоном Ag во вмещающих олигоценых туфах (д. Тополово, Восточные Родопы, Болгария) позволяет вычислить зольный КК:

| | |
|---|----------|
| Зола включения (2 пробы со средней зольностью 21.9 %) | 1.06 г/т |
| Туф | 0.04 г/т |
| Зольный КК | 27 |

Таким образом, серебро для данных включений оказывается высокоуглефильным элементом, при том, что здесь зольный КК Ag заметно выше по сравнению с кларковым зольным КК для бурых углей, составляющим около 5.

В ореолах выклинивания зон пластового окисления, описанных в Западной Сибири [299, с. 672], содержание Ag может в бурых углях достигать 2.5 г/т. Вероятно, данная цифра относится к золе, а не к углю, и к угольным включениям, а не к пластам (?).

В золе лигнитизированной древесины, захороненной в плиоценовых галечниках вскрыши Павловского буроугольного месторождения в Приморье, в среднем по анализам 12 образцов определено 13.3 г/т Ag, максимальное содержание достигает 33.7 г/т. В числе минеральных и микроминеральных фаз отмечены: самородное Ag, электрум AuAg, кюстелит Ag_3Au , акантит Ag_2S , и галогениды: кераргирит AgCl , бромаргирит AgBr , иод-аргирит AgI [254].

5.2.6. ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ

Как для элемента средней углефилльности, можно ожидать присутствия в углях серебра как кластогенной фракции в формах $\text{Ag}_{\text{мин}}$ (например в составе глинистого вещества), так и аутигенной, в формах $\text{Ag}_{\text{орг}}$ и $\text{Ag}_{\text{сульф}}$.

Кластогенная фракция и силикатная (?) форма

В нижнемеловых германиеносных углях Тарбагатайского месторождения (Западное Забайкалье) по шести пробам содержания Ag составляют от < 0.04 до > 0.5 г/т угля. Накопление Ag в высокосолевых фракциях угля и в углистом аргиллите (0.35 г/т) [200, с. 408–409] указывает на доминирование формы $\text{Ag}_{\text{мин}}$. В углях Тункинской впадины Забайкалья слабая позитивная корреляция $\text{Ag}-\text{C}_{\text{орг}}$ ($r = 0.37$ по 29 пробам углеродистых пород) указывает, по мнению Ю.П. Трошина, на два носителя Ag – и угольное ОВ, и глинистое вещество [272].

Сульфидная аутигенная форма

В антрацитах пласта i_3^a (Восточный Донбасс) серебро следующим образом распределено между ОВ, гидрослюдисто-каолинитовым глинистым веществом и пиритом, г/т: $\text{Ag}_{\text{орг}} 0.01 \Rightarrow \text{Ag}_{\text{глин}} 0.04 \Rightarrow \text{Ag}_{\text{пир}} 0.45$ [107, с. 134]. Таким образом, в этих углях пирит является резко выраженным концентратом серебра. При наличии в углях других сульфидов, серебро может содержаться и в них. Так, еще в 1915 г. А.Е. Ферсман, описавший сфалерит и галенит в пиритовых конкрециях из визейских углей Боровичей, отмечал, что галенит «обнаружил ясные следы серебра» [286].

В США наивысшие содержания Ag отмечаются в высокосернистых углях западного региона Внутренней провинции (штаты Арканзас, Айова, Канзас, Миссури, Небраска и Оклахома), а также в Алабаме. Из 100 анализов с наиболее сильными аномалиями Ag не менее половины приходится на высокосернистые угли ($S_{\text{общ}} > 3\%$). Доминирование формы $\text{Ag}_{\text{сульф}}$ подтверждается наличием корреляции $\text{Ag}-S_{\text{общ}}$, $S_{\text{пир}}$ в выборке высокосернистых углей при отсутствии таковой в углях низкосернистых [477]. По свидетельству Р. Финкельмана [471, р. 209], микрозондовые анализы Р. Каруччо [391] показали присутствие Ag в пиритах из аппалачских (?) углей, но лишь в «реактивных», т. е. в таких, которые легко окислялись.

Обычно и в других регионах экстремальные содержания Ag в углях связаны с сульфидной минерализацией. Это установлено для сереброносных угольных включений в Канаде и весьма вероятно для упомянутых выше двух месторождений в Восточной Германии. При этом пермские угли мес-

торожения Крок богаты сульфидами, а в вестфальских углях месторождения Эренкаммер Ag, как и ряд других сульфидофилов, тяготеет к фюзену, что часто служит признаком наложенной сульфидной минерализации [312]. Хотя в этих углях отмечается позитивная корреляция Ag–Pb, напрашивающееся предположение о вхождении Ag в галенит не подтвердилось [631].

В китайской провинции Shandong в 29 точках микрозондирования пиритов из верхнепалеозойских каменных углей Таозао Ag было обнаружено (при пороге анализа ~ 0.01 %) в 20 в концентрации от 0.07 до 0.39 %. Максимальное содержание найдено в зернистом «загрязненном» (impure) пирите из пласта 14 с большим избытком серы ($\text{Fe}_{1.0}\text{S}_{2.26}$) и, очевидно, обусловлено примесью собственных минералов Ag [558]. Все же столь высокие содержания серебра в угольных пиритах вызывают известное сомнение.

Микроминеральная форма

С развитием современной техники микрозондовых исследований представления о формах нахождения серебра в углях значительно обогатились.

Согласно Р. Финкельману [471, р. 209], в работе Р. Ли и др. [628] сообщается о микрозондовом обнаружении частиц сульфида серебра в углях. Сам он впервые обнаружил неожиданно много Ag-носных микрочастиц в углях. Таковыми оказались: самородное Au из девонского угля Канады и мелового угля Феррон (штат Юта); аргентит в пенсильванском пласте Верхний Фрипорт и в пермском угле из Южной Африки; самородное Ag в пенсильванском пласте Вайнесбург. Как полагает Р. Финкельман, доля собственной сульфидной фазы серебра в углях (аргентит) может быть в целом более значительной, чем это допускал Р. Бойл в своей сводке [376].

В среднекарбовом пласте Двухаршинный Минусинского бассейна носителем Ag могут оказаться обнаруженные здесь его микроминеральные сульфиды – аргентит или его диморф акантит [9, с. 258].

В отношении сереброносных лигнитов Южной Словакии (месторождение Пуканец), по результатам селективного выщелачивания сделан вывод о присутствии серебра в основном в силикатном нерастворимом остатке [777]. Однако наш пересчет содержаний Ag на золу дает для малозольных лигнитов содержание до 267 г/т золы! Это может означать, что значительная часть Ag присутствует в микроминеральной сульфидной фазе.

Органическая форма

При электродиализе образцов донецкого угля марки Г около 40 % содержащегося в угле Ag перешло в слабокислый раствор за 2–4 суток. Эту форму серебра, по-видимому, можно трактовать как сорбированную – непрочную связанную с угольным ОВ [207].

В существенно витринитовых нижнеюрских углях Хумаринского месторождения на Северном Кавказе, распределение Ag весьма контрастно. В легкой фракции ($< 1.3 \text{ г/см}^3$, $A^d \sim 2.2 \%$) с выходом 37 %, содержится Ag 17 г/т золы, а в тяжелой ($> 1.6 \text{ г/см}^3$, $A^d \sim 60 \%$) с выходом 11 % – оно анализом не обнаруживается. Такое распределение указывает на доминирование в этих углях формы $\text{Ag}_{\text{орг}}$ [102, с. 851]. При фракционировании трех образцов болгарских углей Ag концентрировалось в сравнительно малозольных фракциях, а углистый аргиллит из пермского месторождения Пчеларово ($A^d = 75 \%$) содержал Ag только во фракции $< 1.6 \text{ г/см}^3$ ($A^d = 37.7 \%$), что указывает на присутствие формы $\text{Ag}_{\text{орг}}$ [85].

При кларковом среднем содержании Ag в бурых миоценовых углях Кюстендилского бассейна (ЮЗ Болгария) 0.2 г/т, отмечена значимая корреляция Ag–Ge ($r = 0.71$), что приводит к заключению о преобладании здесь формы Ag_{орг} [134]⁸.

Оценки величины «organic affinity» Ag (доли формы Ag_{орг} в валовом содержании Ag в углях) для каменных углей из двух угольных пластов США, полученные с помощью кривой обогатимости, составляют 54 и 73 % [466, р. 37–40] (меньше в угле более зольном).

Изменение форм нахождения

Содержание и формы нахождения серебра в углях могут измениться как в термальном эпигенезе, так и в гипергенезе – при окислении угольных пластов, выведенных к поверхности. Данных о первом процессе у нас нет; что касается гипергенеза, то резко аномальное содержание Ag установлено в золе сильно окисленных углей пласта 19/a на Бейском месторождении Минусинского бассейна – 10.5 г/т. Кроме того, до 0.06 г/т Ag установлено в окисленных углях пластов XVI и XXV на Изыхском месторождении. В пересчете на золу это дает 0.12–0.14 г/т Ag [9, с. 257].

5.2.7. ФАКТОРЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Распределение Ag в конкретном угольном пласте контролируется сернистостью и зольностью, а также положением пробы в колонке пласта. Менее сильным фактором является петрографический состав угля (его влияние часто маскируется более сильным влиянием зольности).

Зольность

Материалы о связях содержаний Ag с зольностью получены для углей России, Болгарии, Греции, Бельгии, Германии.

Россия: разные угли.

В углях Кузбасса содержания Ag значимо не зависят от зольности, но для зол устанавливается хотя и слабая, но значимая негативная корреляция ($r = -0.12$), которая описывается линейным уравнением $Ag \text{ (г/т)} = 0.8445 + 0.1843 A^d$.

По фракциям нарастающей плотности содержания Ag в золе либо монотонно убывают, либо дают промежуточный максимум на среднезольных фракциях (A^d 10–20 %), причем в малозольных и средnezольных фракциях содержание Ag достигает 1 г/т золы [6, с. 197–198]. Первое, очевидно, отражает доминирование виртуальной фракции Ag_{сорб}, а второе – меняющиеся по мере роста зольности вклады фракций Ag_{сорб} и Ag_{пласт}.

По нашим наблюдениям (1961–1963 гг.), в Ленском бассейне Ag тяготеет к наиболее зольным углям и углистым породам.

И.В. Китаев изучал связи в координатах « A^d , % – Ag, г/т угля» и « A^d , % – Ag, г/т золы» на месторождениях дальневосточных углей [111, с. 52–63]: каменных мезозойских (K_1 , J_3 – K_1) Партизанского и Буреинского бассейнов (Ургальское месторождение) и бурых палеогеновых – Артемовского и Шкотовского. Средняя зольность углей Партизанского

⁸ К сожалению, не указан конкретно объем выборки, по которой рассчитан коэффициент корреляции; сообщается лишь, что общее число проб по углям и углистым глинам равно 47.

и Ургальского, Артемовского и Шкотовского месторождений составляет 33.0 и 33.0 %, 24.6 и 17.7 %, а среднее содержание $Ag - 0.06$ и $0.09, 0.06$ и 0.07 г/т золы соответственно. На графиках видно, что с ростом зольности содержания Ag в угле везде растут почти линейно или осложняются максимумами – небольшим при $A^d \sim 67\%$ (Ургальское месторождение) или абсолютным, резким – при $A^d \sim 35\%$ (Артемовское). Для золы же наблюдаются либо колоколообразные кривые с широкими максимумами в интервале $A^d \sim 25-35\%$ (бурые угли), либо кривые с одним ($A^d \sim 47\%$, Партизанское) или двумя ($A^d \sim 27\%$ и $\sim 67\%$, Ургальское) максимумами.

Эти данные позволяют заключить, что в этих углях серебро ведет себя как существенно кластофильный элемент. Однако сложный вид кривых в координатах « $A^d, \%$ – $Ag, \text{г/т золы}$ » подсказывает, что в зольных углях и в углистых породах присутствует и аутигенная добавка фракции $Ag_{\text{сорб}}$ – скорее всего в неорганической форме $Ag_{\text{глин}}$.

К сожалению, не исследовалась связь $Ag-S$, что не позволяет оценить возможный вклад фракции $Ag_{\text{конкр}}$ в форме $Ag_{\text{сульфидн}}$.

Болгария: разные угли

Среди высокозольных карбоновых антрацитов бассейна Своге отмечено накопление Ag в малоомощных угольных прослоях над верхним пластом III – 6.3 г/т золы ($A^d \sim 47.2\%$), а также постоянное присутствие Ag в углистых аргиллитах, на уровне $1.0-1.3$ г/т [610].

В золе мощного (15 м) буроугольного пласта Балшенский Софийского плиоценового бассейна содержится в среднем 2.67 г/т Ag . По группам углей нарастающей зольности [128, с. 166, 168] содержания Ag^9 по мере роста зольности в угле проходят через максимум в среднезольных углях, а в золе убывают. Такое соотношение указывает на определяющий вклад аутигенной виртуальной фракции $Ag_{\text{сорб}}$, возможно, в виде формы $Ag_{\text{орг}}$ или $Ag_{\text{сульф}}$.

В каменных углях верхнеэоценового месторождения Сухострел (ЮЗ Болгария) содержится в среднем по 53 анализам 0.59 г/т Ag [127, с. 84]. По мере роста зольности содержание Ag в угле нарастает, а в золе изменяется более сложным образом, с максимумом в наиболее зольных углях. Это может означать доминирование кластогенного носителя ($Ag_{\text{класт}}$), но с меняющимся вкладом его в углях разной зольности.

В углях пласта «Д» на месторождении Перник [133, с. 39] среднее содержание Ag составляет 0.3 г/т золы. Как можно судить по графику [133, с. 40], по мере роста зольности от углей к углистым и слабоуглистым аргиллитам содержание Ag нарастает с промежуточным максимумом в углистых аргиллитах, в золе сильно убывает от малозольных углей к высокозольным, и далее отмечается максимум в золе углистых аргиллитов с зольностью $\sim 70\%$. Такое распределение отвечает комбинационной модели II Рязанова-Юдовича [227], где носителем Ag является фракция $Ag_{\text{сорб}}$, а фракция $Ag_{\text{класт}}$ – разбавителем.

Греция: миоценовые бурые угли

В углях месторождения Лава (ЮЗ Греция) не видно зависимости содержаний Ag от зольности [493]. Обращает на себя внимание накопление Ag в мергельных междупластиях; к сожалению, данных о содержании в этих породах $S_{\text{орг}}$ не приведено.

⁹ Графики, иллюстрирующие зависимости содержания серебра от зольности (для этих и других углей, упомянутых в данном разделе), приведены в нашей статье [327]. Здесь они опущены из экономии места.

Бельгия: карбоновые каменные угли

В товарных каменных углях и антрацитах Бельгии [365, р. 148], сгруппированных нами по их назначению в ряд нарастающей зольности можно видеть четкое убывание содержания Ag в золе по мере роста зольности, что указывает на доминирование аутигенных генетических классов, хотя о модальной форме Ag судить трудно (нет данных).

Петрографический состав

Важную информацию о зависимости содержаний Ag от петрографического состава нижнемеловых каменных углей Буреинского бассейна получил И.В. Китаев путем гравитационного фракционирования 12 проб, представлявших петрографические типы углей с разной зольностью, %: блестящие (A^d 11.7–22.8), полублестящие (A^d 24.3–29.7), полуматовые (A^d 32.2–44.7) и углистые породы (A^d 53.4–63.6). Изучение кривых распределения Ag в функции зольности по фракциям показало зависимость вида кривых от угольного литотипа.

В малозольных блестящих углях по мере роста зольности содержание Ag нарастает, но сильно осложнено резкими максимумами на среднезольной (1.4–1.5 г/см³) и «породной» (> 1.6 г/см³) фракциях. Интерпретируя эти данные, И.В. Китаев справедливо заключает, что «значительное количество... Ag... в блестящих углях входит в состав сорбционной зольности» [111, с. 71].

В среднезольных полублестящих и высокзольных полуматовых углях с ростом зольности содержание Ag либо растет быстро, с небольшим промежуточным максимумом во второй фракции (1.4–1.5 г/см³), либо почти линейно и слабо – с резким последующим обогащением «породной» фракции. По сравнению с блестящими, в полублестящих и полуматовых углях «доля сорбционных форм многих элементов ... заметно уменьшается. В полуматовых углях наряду с сорбционными большую роль как носители ... Ag ... играют кластогенные минеральные компоненты» [111, с. 72].

В углистых породах в первых трех фракциях содержание Ag очень слабо меняется, но скачком увеличивается в преобладающей тяжелой «породной» фракции. И.В. Китаев делает напрашивающееся заключение, что в углистых породах кластогенная зола является и носителем и концентратором Ag [111, с. 72]. Однако при этом упускается из виду, что содержание Ag в самой тяжелой фракции углистых пород выше, чем в безугольных породах! Это значит, что одного кластогенного ресурса серебра недостаточно и, следовательно, имеется добавка аутигенной фракции $Ag_{\text{сорб}}$, может быть, не в органической форме $Ag_{\text{орг}}$, а в неорганической $Ag_{\text{глин}}$ – серебра, сорбированного на глинистом веществе.

В болгарских углях литотипы (гумовитрен, ксилен и фюзен) очень часто обогащены серебром по сравнению с рядовыми углями, из которых они были выделены [460], что может указывать на присутствие здесь генетической фракции $Ag_{\text{био}}$, наряду с фракцией $Ag_{\text{сорб}}$.

Если сопоставить данные о содержаниях Ag в девяти месторождениях неогеновых бурых углей Гессена и содержащихся в них ксилитах, то в шести из них ксилиты беднее рядового угля, а в трех – не беднее или даже богаче (месторождение Валлензен: 0.008 г/т в ксилитах и 0.004 г/т в рядовых углях). Поскольку зольность рядовых углей в 3–5 раз выше зольности кси-

литов, то это явно указывает на форму $Ag_{орг}$. Либо торфяная древесина селективно поглощала Ag из торфяных вод (фракция $Ag_{сорб}$), либо она захватила Ag при почвенном питании (фракция $Ag_{био}$). Х. Эльшлегель придерживается именно последнего мнения [683].

Положение угля в колонке пласта

В одной из колонок мощного (15 м) бурогоугольного пласта Балшенский Софийского плиоценового бассейна содержится в среднем 1.9 г/т золы Ag , которое распределено неравномерно¹⁰: наблюдается накопление Ag (непропорциональное зольности) в углях верхней пачки, в чем можно видеть проявление сорбционного контактового обогащения.

5.2.8. ВОПРОСЫ ГЕНЕЗИСА

Несмотря на неполноту данных, они все же позволяют высказать суждения о генезисе Ag в углях. Высокая подвижность Ag в природных водах и способность растений концентрировать Ag в случае повышенных его содержаний в почвах делают вполне вероятным биогенное накопление некоторого количества Ag в углях. Во всяком случае, средние содержания Ag в золах растений и торфов одного порядка.

Вполне возможны и сингенетические концентрации Ag в торфах – при питании торфяников водами с повышенным содержанием Ag . Таковыми могут быть холодные ореольные воды рудных месторождений или сереброносные гидротермы. Что касается каменных углей, то их обогащения серебром чаще всего связаны с эпигенетическими гидротермальными растворами, что определяется самим характером сульфидной минерализации.

Сингенез: ореольные воды

В золах малозольных торфяников Пермской области концентрации Ag достигают 10 г/т. Здесь источником Ag (а также ассоциирующей с ним Cu) являются верхнепермские отложения с рудопроявлениями медистых песчаников [173].

Максимальные содержания Ag в золе углей Зеравшанской депрессии Таджикистана достигают 663 г/т. Накопление Ag связывают с размывом позднекарбонных–пермских гидротермальных сульфидных рудопоявлений в период юрского торфонакопления [45].

В золе плиоценовых лигнитов Самоковского бассейна Болгарии в среднем по 26 пробам ($A^d = 22.4\%$) содержится 1.9 г/т Ag , что втрое больше зольного кларка бурых углей [132, с. 178]. Серебро поступало в бассейн торфонакопления с ССВ борта грабена – из Планинского монодиоритового плутона с рядом сульфидных гидротермальных проявлений, вследствие чего лигниты северо-восточной и центральной частей месторождения Ковачевцы значительно богаче серебром по сравнению с остальной его частью: 1.5 г/т золы против 0.6 г/т золы [132, с. 183].

Сингенез: состав петрофонда

Фактором сингенетичного накопления Ag в плиоценовых лигнитах Белобрежского бассейна Болгарии мог быть размыв среднеюрских известня-

¹⁰ См. предыдущее примечание.

ков и/или меловых андезитов, содержащих в среднем около 2 и 3 г/т Ag [131, с. 185].

Накопление Ag (в ассоциации с Ni, Co, Cd, Mo) в палеогеновых бурых углях Венесуэлы связывают с размывом подстилающей юрской вулканогенно-осадочной толщи [649].

Эпигенез: гидротермальное обогащение

В Восточном Донбассе (уголь пласта k_5 в Шахтинско-Несветаевской синклинали) Ф.Ф. Таранушич выделяет субширотный «стронций-золото-полиметаллический пояс», связывая вышефоновое накопление элементов-примесей с порожденными магматизмом гидротермальными процессами [265].

Отмечая относительную аномалию Ag в верхнетриасовых углях Силанского проявления Партизанского бассейна – 0.26 г/т золы, И.В. Китаев предположительно связывает ее с эпигенетическим обогащением угля в контакте с малыми интрузиями [111, с. 106].

В углях Болгарии аномальные содержания Ag отмечались в связи с эпигенетической сульфидной минерализацией – в зонах аргиллизации возле триасовых траппов [198].

Касаясь генезиса серебра в наиболее мощном сереброносном сечении буроугольного пласта на Нижне-Бикинском месторождении в Приморье, В.В. Середин пишет: *«Отсутствие корреляции содержаний Ag с зольностью, удаленность этого сечения от бортов впадины и значительная мощность сереброносного пласта указывают на привнос серебра восходящими металлоносными растворами на стадиях торфонакопления и (или) диагенеза органического вещества»* [245, с. 495]. Серебро привносилось в угленосную толщу поствулканическими гидротермами, *«которые, судя по низким концентрациям серы в углях, имели, по-видимому, не сульфатную, а галогенидную специализацию»* [245, с. 496]. В Ванчинском и Павловском металлоносных углях накопление серебра было, по мнению В.В. Середины, двухстадийным, поскольку здесь фиксируется и вторая генерация Ag-минерализации – в кварцевых штокверках, секущих угленосную толщу (Ванчинское углепроявление) и на стенках трещин в кровле верхних пластов под плиоценовыми песками (Павловское месторождение).

5.2.9. ПОВЕДЕНИЕ СЕРЕБРА ПРИ СЖИГАНИИ УГЛЕЙ

Некоторой подсказкой в отношении вероятных форм серебра при сжигании углей в топках ТЭС могут служить данные по высокотемпературным ($\geq 400^\circ\text{C}$) магматогенным флюидам вулканических областей [273, с. 93], где доминирующей формой серебра в газовой фазе являются хлорид AgCl и элементарное серебро, Ag^0 ($T > 600^\circ\text{C}$), а при $T < 600^\circ\text{C}$ устойчив аргентит Ag_2S .

Однако конкретных данных о распределении Ag в зольных отходах ТЭС у нас очень немного. Они касаются углей, сжигаемых на ТЭС России [26, с. 106; 64], Болгарии [792], Германии [381], Испании [790] и США [339, р. 24, 34].

Например, в зольных отходах Ново-Иркутской ГРЭС, сжигающей юрские бурые угли Азейского месторождения, установлены около-кларковые содержания Ag, которые распределяются следующим образом [26, с. 106], г/т:

| | |
|---|-----------|
| Зольный унос на электрофилтрах (3 зоны) | 0.25–0.57 |
| Шлак форкамеры | 0.12 |
| Золоотвал | 0.38 |

Таким образом, эти данные показывают, что при сжигании азейских углей заметного фракционирования серебра не происходит.

В технологической цепочке энергоблока № 3 на крупной ТЭС в штате Кентукки, где сжигают малозольные и низкосернистые угли центральных Аппалачей ($A^d = 9.1\%$, $S = 0.72\%$), Ag распределено следующим образом [339, р. 24, 34], г/т:

2 (зола исходного угля) → 2 (золошлаки – bottom ash) → 2 (грубая фракция уносов) → 2 (тонкая фракция уносов).

Эти цифры показывают отсутствие дифференциации серебра в отходах сжигания.

Атмосферная эмиссия

Как видно на примере сжигания углей ФРГ (табл. 79), твердофазная эмиссия Ag (с зольным уносом, проскочившим электрофилтры) зависит от марки угля и не зависит от способа его сжигания. Серебро сильно накапливается (в 6.1–6.4 раза) в тончайшей фракции уноса при сжигании каменных углей по сравнению с основной массой уноса, задержанной на электрофилтрах. Обогащение тонкой фракции при сжигании бурых углей также значительно, хотя и слабее выражено (в 4.2 раза). Обращают на себя внимание высокие содержания Ag в зольном уносе, достигающие даже по этим сильно усредненным данным – 56 г/т, что в 800 раз выше кларка для глинистых сланцев! Этого, возможно, уже достаточно для рентабельного извлечения серебра из уноса.

Таблица 79

Содержание Ag в углях ФРГ и продуктах их сжигания
(составлено по данным Х. Брумзака и др., 1984 г. [381])

| Уголь | A^d , % | Способ сжигания | Содержание Ag, г/т | | | $V_x = 3:2^*$ |
|----------|-----------|----------------------|--------------------|-----------------------------------|-------------------------------|---------------|
| | | | В угле | В зольном уносе на электрофилтрах | В эмитированном зольном уносе | |
| | | | 1 | 2 | 3 | |
| Каменный | 8.7 | Сухое золоудаление | 0.21 | 2.5 | 16 | 6.4 |
| Каменный | 13.9 | Жидкое шлакоудаление | 0.66 | 9.2 | 56 | 6.1 |
| Бурый | 18.0 | Сухое золоудаление | 0.011 | 0.079 | 0.33 | 4.2 |

* Наша оценка.

5.9.10. КРАТКИЕ ВЫВОДЫ

1. Кларк Ag в углях составляет $(0.09–0.10) \pm 0.02$ г/т угля. При среднем содержании в золе около 0.6 г/т, Ag аттестуется как углефилльный или даже высокоуглефилльный элемент.

2. Это означает, что в углях должна присутствовать виртуальная фракция $Ag_{сорб}$, ее модальная форма $Ag_{орг}$ или микроминеральные дериваты последней. Одним из факторов углефилльности серебра является его органофилльность, что следует из экспериментальных данных, согласно которым Ag способен накапливаться в торфяном или буроугольном ОВ вплоть до содержаний 1–3 %.

3. Эмпирические закономерности распределения Ag в углях изучены слабо, хотя известны факты тяготения Ag к высокозольным углям или углистым породам, а также некоторые накопления Ag в угольных мацералах. По имеющимся скудным данным, в углях могут присутствовать формы $Ag_{орг}$ (в составе виртуальных фракций $Ag_{био}$ и $Ag_{сорб}$), $Ag_{сульф}$, Ag^0 и, возможно, $Ag_{сил}$. Форма $Ag_{орг}$ устанавливается по косвенным признакам, а сульфидное и самородное серебро определены путем микронзондовых анализов.

4. Накопления Ag в углях могут иметь син- и эпигенетическую природу. Последние связаны с сульфидной гидротермальной минерализацией в углях.

5. Учитывая, что в России имеются месторождения углей с содержаниями серебра, удовлетворяющие нормативу для попутного извлечения (10 г/т золы), такие угли могут представить промышленный интерес.

6. Геохимия Ag в углях пока что изучена очень слабо, требуется накопление аналитических данных об околокларковых содержаниях Ag на уровне 0.п–0.0п г/т.

5.3. ЗОЛОТО

Хотя золото в углях известно еще с конца XIX – начала XX в. [395, 578, 760], полноценная геохимия его в углях еще не создана, так как представлена немногочисленными работами по российским, украинским, таджикским и болгарским углям [6, 45, 71, 113, 188, 218, 244, 253, 450], несколькими работами по углям Англии, Индии, США и Канады [352, 375, 405, 475, 487, 762] и одной работой по углям бывшей Югославии [204].

Скудость данных обусловлена аналитическими трудностями, так как методы, позволяющие определять Au в околокларковых содержаниях, на уровне 1–5 мг/т, стали доступны для массового потребителя только в 1970-е гг. До этого практически единственным аналитическим методом был изобретенный еще алхимиками громоздкий пробирный анализ, ограниченный порогом около 100 мг/т (или 0.1 г/т), что почти в 100 раз выше кларка Au в осадочных породах. Так, по свидетельству Г. Стриккера и др., до недавнего времени даже в лабораториях Геологической службы США умели определять Au в золе углей только начиная с 3 г/т [762] – т. е. на три порядка выше кларкового содержания!

Другой причиной недостатка данных является сильнейшая природная дисперсия распределения Au, сильно затрудняющая получение воспроизводимых результатов. Например, по данным Р. Стоуна, которые часто цитировались [760], в 1912 г. из углей Вайоминга и Южной Дакоты добывали золото и серебро. Если перевести приведенные им данные из долларов за унцию в содержания Au, г/т, то получится, что они достигали 17.1 г/т золы (в угле – до 2.8 г/т), а рассчитанное нами среднее содержание в коксе составляло 3.6 г/т Au и 12 г/т Ag. Однако проведенная в 1960-е гг. ревизия углей Запада США не смогла это подтвердить. Около 400 проб углей и вмещающих пород штатов Колорадо, Вайоминг, Юта и Айдахо показали содержания Au < 0.02 г/т золы. Образцы из считавшихся золотоносными вайомингских углей графства Кэмбрия содержали < 0.1 г/т золы Au. Правда некоторые угли графств Кеммерер (штат Вайоминг) и Уэлс (штат Юта) обнаружили небольшие аномалии, но и они оказались невоспроизводимы и лишний раз указывали на сугубо локальную концентрацию Au [375].

Такая же картина отмечалась для углей бывшего СССР, где при сотнях тысяч спектральных анализов золы содержания выше аналитического порога (> 0.01 г/т) были установлены лишь в единичных пробах. При этом повторное опробование, как правило, не подтверждало ранее выявленных аномалий [119, с. 53].

В настоящее время более или менее достоверные цифры содержания Au можно найти в работах по углям: Австралии [464], Англии [543], Бельгии [365], Болгарии [450, 613], Германии [510], Канады [783], США [405, 470], России [19, 113, 118, 119, 218, 244, 247, 335], Чехии [374], Швейцарии [564], Украины [71].

Наиболее полной современной сводкой по геохимии золота в углях является наша недавняя статья [322], воспроизводимая ниже с дополнениями, заимствованными главным образом из работы В.В. Середина [245].

5.3.1. ОСОБЕННОСТИ ГЕОХИМИИ ЗОЛОТА В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА

В водах зоны гипергенеза Au мигрирует в двух основных формах: взвешенной и растворенной, при доминировании первой. В районе золоторудных месторождений куранахского типа растворенная форма характеризует кислые рудничные воды, а взвешенная – слабощелочные аллювиальные и грунтовые воды, где Au присутствует как в виде взвеси самородного Au^0 , так и сорбированное на частицах глинистого, железистого и органического вещества. Заметим, что наилучшим природным сорбентом, обладающим огромной емкостью к растворенному Au в широком диапазоне pH, является гидроксид железа.

В сульфатно-хлоридном растворе морской воды основной формой существования золота является хлор-ауратный комплекс $[AuCl_2]^-$, причем морская вода сильно недосыщена золотом: кларк Au в океане по разным оценкам от 0.011 до 0.004 мкг/л, а предельная расчетная концентрация хлор-ауратного комплекса – около 1 мкг/л [330, с. 208].

По данным для пресных вод 10 тропических и субтропических регионов (средняя минерализация 185 мг/л и pH 6.4), общее среднее содержание Au составляет 2.1 мг/л при колебаниях средних от 1.3 (влажная саванна) до 3.0 мг/л (субтропические леса) [296, с. 73]. В болотных водах умеренно-влажного климата (средняя минерализация 89.5 мг/л и pH 5.7) среднее содержание (кларк) золота по оценке С.Л. Шварцева составляет 2.1 мг/л [296, с. 109].

В кислых и щелочных гидротермах вулканических областей содержание Au достигает 0.028 мг/кг. Считают, что в сильнокислых хлоридных термах Au переносится в форме комплексов $AuCl_2^-$, $AuCl_4^-$, а в щелочных и слабощелочных термах предполагаемые формы переноса более разнообразны (элементарная и комплексная – сульфидная, гидросульфидные и тиосульфатные): Au^0 , AuS_3^{3-} , $Au(HS)_4^-$, $Au(HS)_6^{4-}$, $Au(S_2O_3)_2^{3-}$ [18].

Золото является сульфофильным элементом, поэтому важным геохимическим барьером для золота могут быть диагенетические сульфиды железа. Доказано, например, что гидротроилит может либо непосредственно сорбировать Au^0 , либо предварительно восстанавливать Au^+ из хлор-ауратного комплекса до Au^0 с последующей сорбцией [330, с. 211].

Экспериментально доказан процесс микробиологического растворения Au, который используется даже в промышленном извлечении золота из руд [330, с. 209–210]. Давно открыта способность некоторых растений накапли-

вать Au. Фоновые содержания Au в золе наземных растений Восточной Сибири вдали от месторождений составляют 1–10 мг/т, но чаще около 1 мг/т [210], а на месторождениях 100–1000 мг/т. К растениям-концентраторам Au относятся солянка килеватая, зайцегуб средний, осока, шикша, майник. В мхах на куранахских золоторудных месторождениях находили Au до 19.2 г/т золы [123]. При этом растения способны поглощать только растворенное ионизованное золото. Если же в корнеобитаемом слое Au находится в форме более или менее крупных золотинок, то оно почти недоступно растениям [375]. По данным А.Л. Ковалевского и С.И. Прокопчука, в зеленых частях живых растений золото находится в протоплазме клеток в растворенной форме. Во всяком случае его не удастся зафиксировать с помощью высокочувствительного скинтиллиционного эмиссионного спектрального анализа, позволяющего различать частицы размером до 0.2 мкм. Однако в старых надземных частях растений, в корнях, в опробковевших шишках хвойных, в гнилых пнях и особенно в их корке появляются микрофитоциты золота размером 2–20 мкм. Доля золота, присутствующего в виде микрофитоцитов, зависит, таким образом, от того, какая часть растения опробовывается, и колеблется от 0 до 50 % [124, с. 102].

Сухой тотальный планктон океана содержит около 10 мг/т Au, что в зависимости от принимаемого кларка Au в океане (который, как указано выше, точно не определен) может дать коэффициент биологического поглощения (КБП) от $2.5 \cdot 10^3$ до $2 \cdot 10^2$. Несмотря на эту неопределенность, считают, что в черных сланцах на генетическую фракцию Au_{био} может приходиться до 30 % всего Au [330, с. 211]. Кларк Au в черных сланцах составляет по разным оценкам 7.6–9.7 мг/т, что в 2–3 раза выше кларка осадочных пород [330, с. 52].

В дренажной системе около мощной ТЭС Savanna River Project (Южная Каролина, США), работающей на углях, в течение года изучалось распределение Au на пути от золохранилища к соседнему болоту, куда по отводному каналу поступала зольная пульпа. Были получены следующие ряды концентрации Au, г/т: вода < 0.01 → осадок < 0.01 → водные растения 0.02 → беспозвоночные 0.02 → рыбы 0.02. Таким образом, биота определенно поглощает Au из воды [400].

В табл. 80 сведены данные о содержаниях Au в растительности и торфах Большого Васюганского болота – крупнейшего торфяного массива на планете. Цифры получены путем нейтронно-активационного анализа 53 проб растений и 306 проб торфов¹¹.

Следует сразу отметить, что эти данные ни в коем случае не могут рассматриваться как типичные, поскольку содержания Au в растительности (особенно в кустарничках) здесь явно регионально повышены и в среднем на целый порядок превышают кларк осадочных пород. Однако, если пренебречь этой региональной спецификой (природа которой требует специального рассмотрения), то можно отметить следующие особенности распределения Au. 1) Содержания Au в растительности различаются не сильно, но все же заметно относительное обогащение кустарничков. 2) Не видно зависимости содержания Au в растениях от типа питания: при олиготрофном питании золота накапливается отнюдь не меньше, чем при евтрофном. 3) Со-

¹¹ Средние по торфам рассчитаны нами с исключением цифр по осушенным торфяникам.

Таблица 80

Средние содержания золы (числитель, %) и Au (знаменатель, мг/т) в растениях и торфах Большого Васюганского болота
(составлено по данным В.К. Бернатониса и др., 2002 г. [24, с. 209–212])

| Материал | Тип торфяников | | | Среднее* |
|-------------|----------------|------------|----------|-----------|
| | Верховой | Переходный | Низинный | |
| Деревья | 2.03/11 | 2.02/10 | 2.51/10 | 2.19/10.3 |
| Кустарнички | 2.51/30 | 2.15/48 | 6.17/85 | 3.61/54 |
| Травы | 7.40/20 | 6.18/20 | 12.27/21 | 8.62/20 |
| Мхи | 3.17/20 | 3.45/14 | 9.78/22 | 5.44/19 |
| Торф | 2.95/5.0** | 6.20/2.7 | 8.30/2.5 | 5.82/6.7 |

* Наш расчет.

** Без учета аномалии – 246 мг/т.

держания Au в торфах в 5–10 раз ниже, чем в растительности, что указывает на вынос Au при торфообразовании. Последнее важно для угольной геохимии, *можно предположить, что в малозольных углях с низким содержанием Au значительная доля Au представлена первично биогенной фракцией растительной золы – $Au_{био}$* .

Взаимодействие Au с гумусовым ОБ

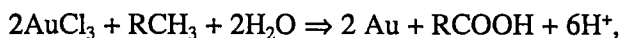
Данные из органической геохимии Au показывают, что оно может давать нерастворимые соединения с ОБ по меньшей мере четырех типов [330, с. 212]: 1) с функциональными группами ГК; 2) с тиогруппами (HS–) длинноцепочечных карбоновых кислот; 3) с сульфогруппами тиокислот; 4) с производными меркаптанов. Для геохимии угля основное значение имеют, конечно, соединения первого типа. Например, в богатых вторичных ореолах золота с содержанием до 1 г/т Au свыше 50 % Au связано с ГК (гуминовыми кислотами) и 40 % – с ФК (фульвокислотами) [287].

Поскольку Au по теории ЖМКО (жестких и мягких кислот и оснований) является «слабой кислотой», а ГК и ФК – «жесткими основаниями», то связи Au с органическими лигандами (L) в составе ГК или ФК довольно слабы. Общий ряд устойчивости комплексов AuL с кислород-, серо- и азотсодержащими лигандами выглядит как $S \gg N \geq O$. Поэтому в модельных экспериментах по растворению Au водными растворами различных органических кислот, существенное растворение (до 680 мг/л Au) обнаружено только для серосодержащей тиосалициловой кислоты. С лигандом тиосалицилата золото образует комплексы вида AuL^- и AuL_2^{3-} [795].

Тем не менее, в водах континентов, в отличие от морской воды, основной миграционной формой золота являются прочные комплексы с гумусовыми кислотами [304]. Как доказано московскими геохимиками, в современной гумидной зоне умеренного пояса (средняя Россия) в воде р. Москвы с фоновыми содержаниями Au ~ 0.032 мкг/л и концентрацией ФК 134 мг/л, около 96 % всего Au приходится на гидроксофульватный комплекс $[Au(OH)_2ФК]^-$, а остальное – в основном на нейтральный гидроксокомплекс $Au(OH)_3$ [48, с. 87].

Способность Au энергично мигрировать в присутствии гумусового вещества надежно доказана экспериментально. Например, известны еще довоенные опыты Ф. Фрайзе (1930–1931 гг.) по растворению Au гуминовыми кислотами, выделенными из бурых углей [485]. При взбалтывании дисперсного Au в 4 % водном растворе ГК за 200 ч растворилось около 19 %, а за 24 ч – около 3 % Au. Аналогичные результаты дало и промывание золотоносных пород растворами гуминовых кислот: они тоже извлекали часть Au. В экспериментах У. Бейкера [350] золотинки размером 0.07–0.15 мм обрабатывались раствором 0.05 % ГК в течение 50 дней. В результате концентрация золота в растворе достигла 330 ppb (0.33 г/т Au). Было доказано образование комплексов Au–ГК. В опытах, более приближенных к природным [377], аморфное Au в течение 48 ч обрабатывали раствором, полученным настаиванием тонкоизмельченного торфа в воде в течение полутора лет. Этот раствор содержал около 5 г/л гумусового вещества. В фильтрате было обнаружено 150 мкг/л Au, что на несколько порядков превышает содержание Au в поверхностных и подземных водах континентов. В настоящее время уже полностью забыта остродискуссионная работа У. Фетцера (1946 г.), в которой оспаривались опыты Фрайзе и на основании экспериментов полностью отрицалось растворяющее действие ГК на минералы, в особенности на золото [465, р. 51]¹². Однако в дальнейшем оказалось, что металлическое самородное золото Au⁰ в растворах ГК + ФК действительно нерастворимо, а растворяется только коллоидно-дисперсное Au, что связано с его предварительным окислением до Au³⁺ [287].

Способность Au комплексоваться с ГК и ФК, а также легкость восстановления Au³⁺ до Au⁰ может приводить к накоплению Au в торфах и бурых углях. Например, эксперименты показали легкое восстановление Au³⁺ до Au⁰ на буром угле. Золото эффективно поглощалось из 0.1 н. раствора AuCl₃ по мере повышения температуры от 20 до 120 °С в течение 160 ч. При этом pH раствора падал за счет вытеснения ионов H⁺ из ОВ угля, а в твердой фазе появилось самородное Au⁰ в виде дисперсных частиц или (при более высоких температурах) – плоских гексагонов и кубооктаэдров. Реакция восстановления Au³⁺ имеет первый порядок, энергию активации ~ 12 ккал/моль, скорость порядка 10⁻⁵/сек и описывается уравнением:



где RCH₃ – органическое вещество бурого угля [322, с. 85].

Золото в торфах

Примеры накоплений Au в современных торфах или их аналогах немногочисленны, но все же известны [630]. Так, мощные концентрации Au (до 1.1 г/т) отмечены в цианофитных матах, расположенных в узкой приливной полосе между Цейлоном и островком Маннар. Очевидно, что Au поступает

¹² «...Any chemical reaction between humic acids and elemental gold must be regarded as oxidation; and it is difficult to understand how an element which tends to retain its valence electrons as tenaciously as gold does, could be oxidized by humic acids, a reducing agent.

Humic acid micells have a great affinity for water by virtue of which each of them is enveloped in an aqueous atmosphere which moves with, and is an integral part of, the micell... There is no contact between the gold and humic acids proper, is strongly indicated by the fact that humic acids do not tend to adhere to the gold surface when it is withdrawn from the humic acid hydrosol, while the water does. Thus, if they do not touch, how can they react?» [465, р. 51].

сюда при размыве цейлонских латеритов. Из 31 пробы торфов, проанализированных на о-ве Суматра, девять показали высокие содержания мышьяка и золота – до 2200 и 0.111 г/т соответственно. Предполагается, что As и Au попали в торф из речных вод. Золото, вероятно, сконцентрировано либо в скородите, либо в соединении с торфяным ОВ [688]. В меденосном торфянике Северного Уэльса (Friog bog), содержащем 1.76–5.14 % Cu и питаемом ореольными водами меднопорфирового месторождения, отмечено аномальное накопление Au: 0.10–0.13 г/т [344].

В последние годы в печати появились данные о золотоносности некоторых торфов Западной Сибири. Здесь содержания Au или не уступают кларку осадочных пород (2–5 мг/т) или даже превосходят его, например, в месторождении Березовая Грива – 11 мг/т. В пересчете на золу получают сильные обогащения; так, для пяти таких торфов содержания Au в золе составили 62–240 мг/т. При этом фазовый анализ показал, что концентратом Au являются гуминовые кислоты. Во фракции ГК содержится 20–120 мг/т Au, в золе ГК – уже первые десятки граммов на тонну (!): от 1.8 г/т (месторождение Березовая Грива) до 26.4 г/т (месторождение Васюганское-1). Эти удивительные данные показывают, как считают томские геологи, что в торфах доминирует какая-то форма $Au_{орг}$ – хелатная или даже металлоорганическая [5]. В торфах юга Западной Сибири в среднем по 248 анализам содержится 7.1 мг/т Au [160]. Недавно сибирские геохимики определили содержания Au в торфах, сопредельных со складчатым обрамлением Западной Сибири [158, с. 464], мг/т (в скобках – число анализов):

| | |
|--|------|
| Предгорья Кузнецкого Алатау (57) | 6.5 |
| Предгорья Салаира (114) | 8.4 |
| Предгорья Алтая (80) | 12.7 |

При этом в торфяниках предгорьев Кузнецкого Алтая происходит осаждение мелких частиц самородного золота с карбонатами, сульфидами и сульфатами [159]. К сожалению, данные о зольности торфов не приведены. Если принять среднюю зольность торфа около 30 %, то тогда содержания в золе должны быть увеличены по меньшей мере втрое.

5.3.2. ОЦЕНКИ УГОЛЬНОГО КЛАРКА

Недостаток данных не позволил нам в 1985 г. вычислить угольный кларк Au, была дана лишь интервальная оценка: 0.001–0.003 г/т [331]. Судя по работам 1980–1990 гг., которые характеризовали распределение Au в углях больших площадей (Дальнего Востока России, Югославии, Болгарии, штата Кентукки в США, Великобритании, Канады и некоторых других), кларк Au в углях должен лежать в интервале 1–5 мг/т – т. е. быть примерно таким же, как и кларк остальных осадочных пород.

Так, по оценке Р. Финкельмана, среднее содержание Au в углях США меньше 5 мг/т [470]. В 10 месторождениях Болгарии средние содержания Au составляют 0.7–33 мг/т, а если отбросить два явно золотоносных месторождения (Перник – 33 мг/т и Меден Бук – 11 мг/т), то в остальных углях средние содержания ложатся в узкий интервал 0.7–4.0 мг/т [450]. Также и в российских дальневосточных углях среднее содержание Au близко к 2–3 мг/т угля и 20 мг/т золы [113]. По данным 147 анализов ближе не охарактеризованных китайских углей, фо-

новые содержания Au находятся в интервале от 0.1 до 6 мг/т, при среднем арифметическом 3 мг/т [557, р. 45].

В каменных углях Западного Кентукки содержания Au составляют в среднем всего около 0.4 мг/т [405]. В семи каменных углях Австралии с зольностью от 5 до 26 % методом ИНАА определено в среднем 3 (< 2–8) мг/т Au [386]. Согласно оценке В. Боушки и И. Пешака [374], кларк Au (среднее геометрическое по 634 анализам) для бурых углей мира составляет 0.24 г/т. Однако эта цифра совершенно неправдоподобна (скорее всего, просто опечатка). В 2000 г. томские геохимики оценили кларк Au, учтя последние данные, полученные методом ИНАА для углей США, Канады, Турции, Швейцарии, России и некоторых других стран, и получили 3–4 мг/т. В углях Кузбасса по их данным среднее содержание Au околосреднее, но не ниже 3 мг/т [6].

5.3.3. НОВЫЕ ОЦЕНКИ

Новый расчет кларков Au, выполненный М.П. Кетрис в 2005 г., показал, что подключение к оценке новых анализов по ранее слабо изученным (или вовсе не изученным) углям привело к следующим результатам (рис. 35):

бурые угли (31 выборка, около 1.2 тыс. анализов): 0.0030 ± 0.0006 г/т (уголь) и 0.020 ± 0.005 г/т (зола);

каменные угли (43 выборки, около 2 тыс. анализов): 0.0044 ± 0.0014 г/т (уголь) и 0.024 ± 0.010 г/т (зола).

Таким образом, прежняя неопределенная оценка кларка Au в углях по-

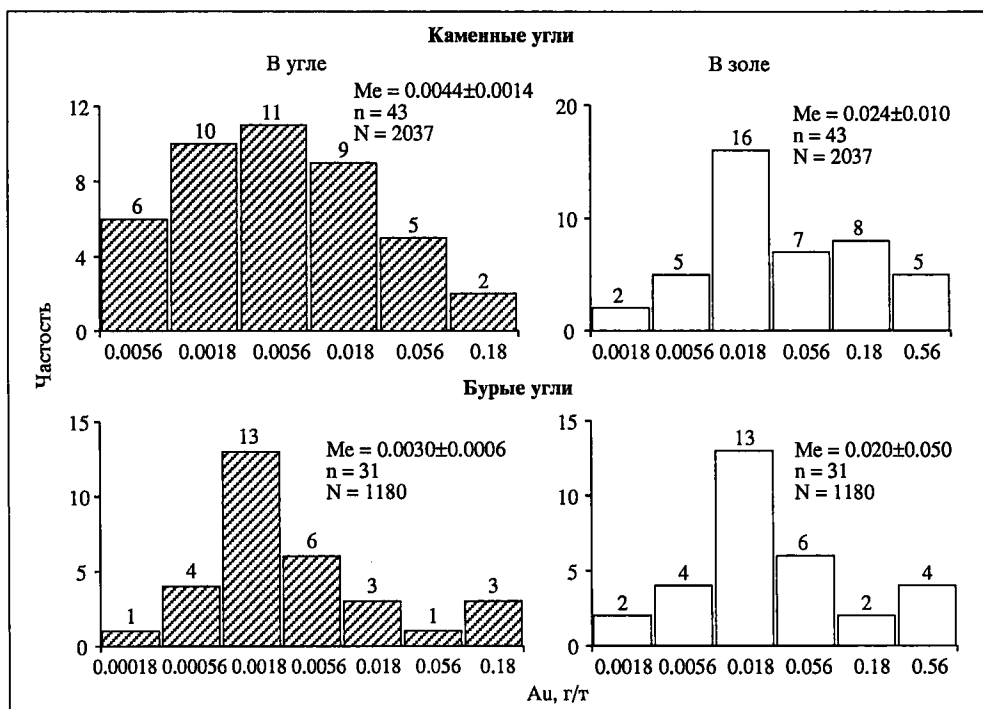


Рис. 35. Частотное распределение Au в углях мира.
 N – число анализов, n – число выборок, Me – медианное содержание

высилась ($1-3 \Rightarrow 3-4$ мг/т) и в точности совпала с оценкой сибирских исследователей. Однако отсутствие ясной моды на частотном графике для каменных углей и сильная правая асимметрия графика для бурых показывают, что и эти оценки еще могут подвергнуться изменению.

Коэффициент углефилльности

Принимая кларк Au в осадочных породах равным 6 мг/т [68], общий зольный кларк Au 22 мг/т, получаем зольный КК золота (коэффициент углефилльности) $22/6 = 3.7$. Таким образом, на уровне мировых угольных кларков Ag¹ аттестуется как углефилльный элемент, хотя и менее углефилльный по сравнению с серебром.

Среднее содержание Au в золах карбоновых и пермских углей Минусинского бассейна (344 анализа) составляет 15 мг/т, а во вмещающих породах (114 анализов) – 6.6 мг/т [9]. Расчет регионального коэффициента углефилльности дает значение ~ 2.3 . Таким образом, Au для Минусинских углей – углефилльный элемент. Очевидно, что такой результат (ниже оценки кларковой углефилльности) обусловлен повышенным геохимическим фоном золота в данном регионе (что увеличивает знаменатель в формуле коэффициента углефилльности).

5.3.4. НЕКОТОРЫЕ ЗОЛОТОНОСНЫЕ УГЛИ

Угли с повышенным содержанием золота выявлены в России [12, с. 143; 6, 161, с. 190; 244, 247, 271, 285, с. 237; 335], Украине [189, с. 251], Таджикистане [45], Узбекистане [116], Бельгии [365], Болгарии [450, р. 49], Югославии [204], Турции [691], Китае [430, р. 1357], Канаде [621, 782, 784, р. 264] и США [476].

Кроме того, в литературе иногда встречаются цифры необычно резких аномалий Au. Например, в книге В. Боушки приведена громадная цифра содержания Au в золе чешских антрацитов – до 35 г/т [370]. Однако такие данные вызывают большое сомнение и скорее всего недостоверны.

Россия: разные угли

Фоновое содержание золота в углях бывшего СССР В.Р. Клер оценивал цифрой 0.01 г/т, «локально-высокое» – 1–5 и предельное – 40 [117, с. 68]. Согласно российскому нормативу 1996 г., в качестве «минимального содержания, определяющего возможную промышленную значимость товарных энергетических углей», было рекомендовано содержание Au 0.02 г/т угля ($= 20$ мг/т) и 0.1 г/т золы ($= 100$ мг/т) [89, с. 14]. Согласно новой оценке [245] угли представляют промышленный интерес только при содержании Au (в сумме с PGE!) не ниже 0.2 г/т золы. Тем не менее, известны некоторые угли, где содержания Au превышают и этот норматив.

Восточный Донбасс: карбоновые антрациты. В зоне сингенетического размыва угольного пласта i³ на шахте Западная Капитальная по данным Л.Я. Кизильштейна [104] содержание Au в отдельных сечениях на мощность 1.0–1.5 м даже в среднем достигает 1.4 г/т угля (или 5.6 г/т в пересчете на золу). Комментируя эти данные, В.В. Середин [245, с. 497] выражает некоторое сомнение в их достоверности, равно как и в достоверности данных об аномальных содержаниях сопутствующих золоту элементов-примесей (например, Hg – до 47.5 г/т угля!). Добавим от себя (см. с. 452 этой книги), что при кларке ртути в углях 0.1 г/т такие содержания, как 47 г/т, выглядят совершенно невероятными.

Подмосковный бассейн: визейские бурые угли. В товарных углях шахты «Линковская» найдено 0.2 г/т угля или 0.5 г/т золы Au [89]. В золошлаковых отходах целого ряда крупных ТЭС, работающих на Подмосковных углях, установлены аномальные содержания Au в диапазоне от 0.1 до 0.5 г/т [97].

Печорский бассейн: пермские каменные угли. Содержания Au на уровне 50–150 мг/т отмечались нами в некоторых высокозольных углях Паёмбойского месторождения (пробы В.П. Корельского).

Челябинский бассейн: триасовые бурые угли. Некоторые пробы углей этого бассейна содержали до 0.2 г/т Au [335].

Кизеловский бассейн: визейские каменные угли. В углистых песчаниках, вмещающих полутораметровый (неназванный) угольный пласт, методом ICP-MS была зафиксирована аномалия Au – 0.36 г/т [271]. Аномальная концентрация Au (0.16 г/т угля или около 0.5 г/т золы) отмечена в товарной продукции шахты Ключевская [89].

Урал: визейские антрациты. По не очень ясным данным (не указано число проб) в золе углей Ильясского месторождения (Восточный склон Среднего Урала) содержится 0.5–0.7 г/т Au [235, с. 379].

Кузбасс: пермские каменные угли. На фоне околосларковых содержаний золота в углях на некоторых месторождениях южной части бассейна (приблизженной к его складчатому обрамлению) были выявлены аномальные содержания Au по данным опробования углей в пластах, товарной продукции и отходов сжигания углей на ТЭС. Эти содержания достигают 0.7–1.2 г/т Au в угле и 3–5 г/т в золе. Например, золотосодержащие угли выявлены на Ольжерасском и Сибиргинском месторождениях, где анализы рядовых углей и концентратов показали устойчиво повышенные содержания 10–13 мг/т Au в золе, а в отдельных пробах до 0.7 г/т Au в угле [6].

Горный Алтай: пермские каменные и бурые палеогеновые угли. Угли Пыжинского месторождения, расположенного вблизи Телецкого озера, несут в среднем по шести пробам 6.5 мг/т Au, что при зольности 12–15 % [12, с. 143] дает в пересчете на золу 43–54 мг/т Au. В палеогеновых бурых углях Талду-Дюргунского месторождения среднее содержание Au составляет 6.7 мг/т и 44 мг/т в пересчете на золу [10].

Канско-Ачинский бассейн: юрские бурые угли. На Ирша-Бородинском и Назаровском месторождениях содержание Au в золе достигает 0.1–0.7 г/т, а на Блахтинском разрезе – даже 3.5 г/т [13]. Исследование золошлаковых отходов ряда ГРЭС, сжигающих Канско-Ачинские угли, показало присутствие в них золота, содержание Au в гравитационных концентратах колебалось от 0.5 до 12.5 г/т [230]. Эти данные означают, что и сами угли должны быть золотосодержащими.

Минусинский бассейн: карбоновые и пермские каменные угли. По данным 344 анализов, средние содержания Au (мг/т) в трех месторождениях околосларковые и составляют 1.8 (Бейское месторождение, n = 57), 2.4 (Изыхское, n = 103) и 3.3 (Черногорское, n = 184). Наибольшая аномалия Au – 127 мг/т или 1.4 г/т в пересчете на золу, она зафиксирована в пласте Двухаршинный на Черногорском месторождении [9].

Среди угольных пластов выделяются пласты с повышенными средними содержаниями золота в золе угля (мг/т): 16/а (36), 19/а (24) и особенно 20 (39) – на Бейском месторождении; Гигант-I (31), Великан-II (26), Новый (34) и Малый (54) – на Черногорском месторождении; пласт ХХХа (28) – на Изыхском месторождении.

Ленский бассейн: нижнемеловые угли. По данным анализа двух проб (сборной и секционной), на Жиганском месторождении зрелых

бурых углей содержания Au достигают 60 мг/т угля и 430 мг/т золы [245].

Южно-Якутский бассейн: юрские каменные угли. Товарные угли Нерюнгринского месторождения, сжигаемые на ТЭЦ, содержали до 0.18 г/т золы Au [14].

Иркутский бассейн: юрские бурые угли. Товарные угли Азейского месторождения, сжигаемые на ТЭЦ, содержали до 0.33 г/т золы Au [14].

Забайкалье – мезозойские угли. По свидетельству В.В. Середина [245, с. 503], обобщившего все имеющиеся данные [14, 162], аномалии Au (или даже видимое золото) отмечены в углях Мордойского (0.2 г/т угля или 0.6 г/т золы), Харанорского (0.85 г/т угля), Уртуйского и Тарбагатайского месторождений. Товарные угли Харанорского и Уртуйского месторождений, сжигаемые на ТЭЦ, содержали Au до 0.6 г/т золы [14].

Верхнее Приамурье: кайнозойские бурые угли. По свидетельству В.В. Середина, здесь аномальные содержания золота (якобы достигающие таких фантастических цифр, как 100 г/т угля) отмечались некоторыми геологами на трех месторождениях: Свободненском, Сергеевском и Райчихинском. Подвергая экстремальные цифры обоснованному сомнению, В.В. Середин тем не менее считает, что «аномальная (хотя, конечно, не столь высокая) золотоносность Райчихинского месторождения подтверждается тем, что среди всех углей, сжигаемых на ТЭС г. Хабаровска, максимальная концентрация Au (1.78 г/т) была установлена в золе углей именно этого месторождения [14]. Это выдвигает его в разряд первоочередных объектов для изучения благороднометальной минерализации» [245, с. 498].

В бурых углях Ушмунского месторождения найдено Au 0.37 г/т золы, а Хурмулинского – в среднем по 24 пробам 0.78, достигая 7.25. Пробное обогащение золы с исходным содержанием золота 1.2 г/т позволяло получить концентраты с выходом 4–10 %, содержащие до 850 г/т золы Au [14]. «Это связывается с преимущественно хемогенной и сорбционной природой золота в углях и в связи с этим с его очень мелкими (в основном < 0.05 мм) размерами в золошлаковых отходах» [245, с. 504].

Верхнее Приамурье: нижнемеловые каменные угли. В.В. Середин [245, с. 498] приводит аномальное содержание Au в углях Огоджинского месторождения – 30 г/т, но расценивает данную цифру как мало достоверную. Все же сам факт аномальной золотоносности Огоджинских углей не ставится им под сомнение.

Приморье: германий-угольные месторождения. По данным В.В. Середина [245, с. 499] и И.Г. Шаровой [89], на юге Дальнего Востока аномальные содержания Au (0.01–1.0 г/т угля) установлены на десяти буроугольных месторождениях и углепроявлениях: Павловском, Нижне-Бикинском, Средне-Бикинском, Шкотовском, Раковском, Реттиховском, Чернышевском, Артемовском, Тавричанском и Ванчинском. Кроме того, аномалии известны в каменных углях Синегорского месторождения, а также на ряде шахт Партизанского и Раздольнинского бассейнов. «Это указывает на региональную зараженность золотом и PGE угольных месторождений этого региона. Подобная ситуация выглядит не случайной, если учитывать, что угленосные впадины Приморья вообще характеризуются аномальной металлоносностью. В углях этого региона сосредоточена большая

часть разведанных мировых запасов германия, а также многочисленные проявления ряда других металлов (REE, W, Mo, Sb, Ag, V, U и др.)» [253, с. 43].

Украина: палеогеновые бурые угли

По крайней мере два (из трех) промышленных пласта Днепровского бассейна оказались золотоносными (табл. 81).

При этом пробирный анализ показал, что даже лабораторное стандартное озолечение ведет к существенной потере золота. Анализы золы (метод мокрого озолечения) показывали до 9.8 г/т Au [189, с. 251].

Таблица 81

Содержания золота в двух пластах Морозовского разреза Днепровского бурогоугольного бассейна

(составлено по данным Б.С. Панова и др., 2004 г. [188, с. 224–225])

| Пласт | Число проб | Средняя* зольность, % | Содержание Au, г/т | |
|----------------------------------|------------|-----------------------|--------------------|----------|
| | | | Пределы | Среднее* |
| II (средний), мощность около 6 м | 6 | 13.6 | 0.044–0.180 | 0.105 |
| I (нижний), мощность около 4 м | 3 | 18.1 | 0.050–0.122 | 0.091 |

* Наш расчет.

Казахстан: юрские бурые угли

В пробах ураноносных углей Шубаркольского месторождения отмечены аномалии Au до 0.13 г/т угля [22], а Нижне-Илийского – 0.44 г/т угля и 1.67 г/т золы [118].

Узбекистан: юрские бурые угли

По данным В.Р. Клера [116], в нескольких пробах углей Ангренского месторождения обнаружено 6 г/т Au, а в одной – даже 36 г/т золы. При повторном опробовании эти данные не подтвердились, что, как мы видели, вообще характерно для распределения золота в углях. При сжигании золотоносных ангренических углей содержания Au в зольном уносе составили 0.1–0.3 г/т при отсутствии Au в шлаке, что может указывать на летучесть золота.

Киргизия: юрские бурые угли

По данным М.Ф. Максимовой [цит. по: 245, с. 498], в пробах ураноносных углей Кольджатского месторождения отмечены аномалии Au от 0.1 до 14.5 г/т угля, причем большая часть золота локализована в аутигенном пирите и меньшая – в угольном ОВ.

Таджикистан: юрские каменные угли

В трех (из четырех) районах горного обрамления Таджикской депрессии средние содержания золота в юрских каменных углях повышены против кларка (табл. 82). Максимальные содержания Au в золе углей Зеравшанской депрессии достигают 7.7 г/т [45].

Болгария: разные угли

В палеогеновых и пермских углях месторождений Перник и Меден Бук отмечены повышенные содержания Au: 33 и 11 мг/т угля и 171 и 60 мг/т золы [450, р. 49].

Таблица 82

Содержания золота в юрских каменных углях Таджикистана
(составлено по данным Ю.Я. Валиева и др., 2002 г. [45, с. 107])

| Угленосный район | Угли | Зольность, %* | Число анализов | Содержание Au, мг/т (в скобках – пределы содержаний) |
|--|---------------|---------------|----------------|--|
| Южные и юго-западные отроги Гиссарского хребта | Малозольные | 5.0 | 18 | 25 (7–50) |
| | Среднезольные | 22.3 | 17 | 20 (7–89) |
| Зеравшанская впадина | Малозольные | 6.1 | 4 | 50 (22–320) |
| | Среднезольные | 20.0 | 19 | 31 (2–73) |
| Юго-западные отроги Алайского хребта | Малозольные | 4.0 | 10 | 4 (2–100) |
| | Среднезольные | 14.8 | 2 | 5 (2–7) |
| Западные отроги Дарвазского хребта | Малозольные | 2.9 | 8 | 20 (13–90) |
| | Среднезольные | 25.9 | 13 | 29 (7–200) |

* Наша оценка.

Югославия: бурые (?) угли

Некоторые угли содержат в среднем 0.34 г/т и, вероятно, около 1–2 г/т Au в золе [204].

Турция – миоценовые лигниты

В углях месторождения Соме (СЗ Анатолия) по шести образцам, представляющим 6 шахт, определено от 2 до 17 мг/т Au, но в одной из шахт – 28.6 [691], что в пересчете на золу дает небольшую аномалию – 0.1 г/т.

Бельгия: карбоновые каменные угли

Максимальные содержания Au, зафиксированные в углях, составляют 140 мг/т [365].

Китай: верхнепермские антрациты

По 10 анализам экстремально обогащенных мышьяком верхнепермских антрацитов Гуйчжоу содержание в них Au достигает 0.57 г/т [430, р. 1357].

Индия: палеогеновые суббитуминозные угли

В трех образцах высокосернистых (S 5.2–7.7 %) углей месторождения Маким в штате Ассам, из трех шахт (возможно, представляющих собой три пласта?), определены экстремальные содержания Au, составляющие 24.9–32.0 г/т [352].

США: палеогеновые лигниты

Настоящий геохимический феномен представляют эоценовые лигниты в Калифорнии, залегающие под молодыми эффузивами в графстве Амадор, примерно в 30 км к СВ от г. Сакраменто, в окрестностях знаменитого золоторудного пояса Mother Lode, где добычу руд золота, меди и других металлов вели еще в XIX столетии. Секционное опробование лигнитового пласта мощностью около 41 фута (включая два партинга в нижней части пласта мощностью 2 и 1 фут), показало, что при среднем содержании по пласту 1.5 г/т, в 14 из 15 секций содержание Au не опускается ниже 0.3 г/т, а в трех секциях составляет 2.8, 2.9 и 4.4 г/т [476], что в пересчете на золу дает соответственно 12.8, 17.5 и 7.1 г/т Au. Для сравнения заметим, что среднее содержание Au в

углях США составляет < 0.05 г/т, что в пересчете на золу даст заведомо меньше 0.5 г/т¹³.

В двух угольных пластах эоцен-миоценовой формации Сунтрана на Аляске, при зольности $3.2\text{--}22.6\%$ было определено от 1 до 18 мг/т Au. Последняя цифра как минимум втрое превышает кларк золота в осадочных породах, что позволяет аттестовать эти угли как золотоносные. Тесная корреляция содержаний Au в угле с зольностью ($r = 0.92$ по 12 пробам) указывает на терригенную природу золота [762].

Канада: палеогеновые и меловые угли

Четыре анализа золы эоценовых лигнитов формации Mattagami (Северное Онтарิโอ) методом ИНАА показали содержания Au 31 , 32 , 41 и 96 мг/т, что сопоставимо с повышенными содержаниями Au во вмещающих глинах (до 55 мг/т) и песчаниках (до 17 мг/т) [621].

В сложно построенном 17 -метровом угольном пласте, опробованном в карьере Tulameen на ЮЗ Британской Колумбии, были обнаружены явные признаки эпигенетического привноса Au в зонах смятия. Если в колонках ненарушенного угля среднее содержание Au по 30 пробам составляет 7.1 мг/т (максимально 38 мг/т), то по 23 пробам в зонах смятия – 8.8 мг/т (максимально – 140 мг/т) [782]. В углях о-ва Ванкувер (площадь Нанаимо) накопление золота также свойственно углям тектонически нарушенных зон (пласт Веллингтон): $52\text{--}130$ мг/т против $5\text{--}14$ в ненарушенных [784, р. 264].

5.3.5. УГОЛЬНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ

В золе лигнитизированной древесины, захороненной в плиоценовых галечниках вскрыши Павловского месторождения в среднем по анализам 12 образцов определено 747 мг/т Au, максимальное содержание достигает 3000 мг/т. В числе минеральных и микроминеральных фаз отмечены: самородное Au, медистое золото Au_3Cu , электрум AuAg , кюстелит Ag_3Au [254].

Если по табличным данным Гр. Ескенази [456] сравнить содержание Au в витренизированных древесных включениях ($0.6\text{--}2.4$ мг/т угля и $7.7\text{--}49.7$ мг/т золы) и в витрене из пластов (3.7 мг/т угля и 68 мг/т золы) на олигоцене Волче Поле, то окажется, что золото не накапливается во включениях по сравнению с пластовым витреном, при том, что на уровень содержания Au влияет состав золы: в железистых золах золота втрое меньше.

Угольные включения из карбоновых песчаников Канады, минерализованные сульфидами Fe и Cu, несут $10\text{--}80$ мг/т Au [375].

5.3.6. ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ

Углефилльность Au означает, что оно каким-то образом накапливалось в угольном ОВ или его дериватах – аутигенных сульфидах. Следова-

¹³ Однако повторные «коммерческие» пробирные анализы на золото, выполненные фирмой Placer Dome U.S. Inc (Сан-Франциско) привели к конфузу: золота в образцах лигнитов оказалось на порядок меньше, всего $2\text{--}11$ мг/т (ppb). Ни сами аналитики, ни Р. Финкельман не смогли объяснить причину расхождения, столь явно противоречащего «геологической логике» (наличие близкого терригенного источника золота плюс способность торфяного ОВ к его связыванию). По нашему мнению, именно «коммерческие» анализы могут быть неверными, поскольку уголь – далеко не традиционный объект для такого анализа, как пробирный.

тельно, в углях должна присутствовать (наряду с кластогенным Au) либо аутигенная форма $Au_{орг}$, либо наследующая ее микроминеральная (Au^0 , $Au_{сульф}$). Например, в антрацитах пласта i_3^B (Восточный Донбасс) золото следующим образом распределено между ОВ, гидрослюдисто-каолинитовым глинистым веществом и пиритом, г/т: $Au_{орг} 0.001 \Rightarrow Au_{глин} 0.03 \Rightarrow Au_{пир} 2.1$ [107, 1989, с. 134]. Обращает на себя внимание явно повышенное содержание золота как в глинистом веществе, так и в пирите. Такое распределение, по-видимому, указывает на процессы трансформации: $Au_{орг} \Rightarrow Au_{глин}, Au_{пир}$.

Соотношение виртуальных фракций или модальных форм

В разных углях соотношение виртуальных (генетических) фракций золота – сорбционной ($Au_{сорб}$) и кластогенной ($Au_{класт}$), или модальных форм нахождения – органической ($Au_{орг}$) и минеральной ($Au_{мин}$) может быть совершенно различным.

Например, недавно томские геологи попытались выявить формы нахождения Au в золотоносных углях Сибири, содержащих 10–13 мг/т Au. Глубокая кислотная деминерализация (конц. HCl \Rightarrow конц. HF) снизила зольность в длиннопламенном угле пласта Двухаршинный Черногорского месторождения (Минусинский бассейн) с 6.4 до 0.72 %, но содержание золота при этом почти не изменилось: 11 мг/т \Rightarrow 13 мг/т. Это значит, что удаленное минеральное вещество (карбонаты и силикаты) золота не содержит, возможной формой нахождения могут быть, следовательно, только $Au_{орг}$, сульфидное (микроминеральное?) золото $Au_{сульф}$ или микроминеральное Au^0 (самородное). Впрочем, переход небольшого количества Au в HCl-вытяжку вместе с Fe, Co и Sb подсказывал, что «второстепенное количество золота» могло присутствовать здесь и в форме каких-то кислоторастворимых сульфидов [5].

Дополнительный свет на возможную форму нахождения золота проливают данные его распределения в плотностных фракциях. Всего было изучено четыре золотоносных угля. В двух из них (бурый уголь Талду-Дюргунского месторождения Горного Алтая и коксовый Сибиргинского месторождения Кузбасса) почти весь металл (94–99 %) уходил в самую легкую фракцию $< 1.3 \text{ г/см}^3$. Такое распределение трудно трактовать иначе, как указание на тесную связь Au с органической матрицей угля – либо в форме $Au_{орг}$, либо в дисперсно-рассеянной микроминеральной (самородной?) форме, не вскрываемой при стандартном дроблении угля.

В двух других месторождениях: в длиннопламенном угле из пласта Двухаршинный (Черногорское месторождение Минусинского бассейна) и отоценно-сжигающемся из пласта XI (Ольжерасское месторождение Кузбасса) все количество Au распределилось примерно в отношении 2:1 между самой легкой ($1.2 - 1.3 \text{ г/см}^3$) и зольной тяжелой фракцией. В минусинском угле это была фракция $1.6 - 1.7 \text{ г/см}^3$, а в кузнецком – фракция $> 2.0 \text{ г/см}^3$. Очевидно, что в таких фракциях весьма вероятно присутствие Au в макроминеральной форме – в пирите или в иных сульфидах, вскрытых при дроблении (менее вероятно «крупнозернистая» самородная форма) [5]. Золото в легкой фракции трактуется как форма $Au_{орг}$, а в тяжелой – как самородное золото в кварце – $Au_{мин}$. Эти и другие данные позволяют оценить вклады виртуальных фракций золота: $Au_{сорб}:Au_{класт} \sim 1.5:1$ [9, с. 252].

Самородная кластогенная форма

Если накопление Au в углях сопровождается повышенными содержаниями его и во вмещающих породах, то в таком случае есть основание предполагать, что в углях присутствует кластогенное (терригенное) золото. Такая ситуация описана для болгарского месторождения Перник, где повышенные содержания Au в углях сопровождаются аномальными содержаниями его в углистых сланцах (141 мг/т золы) и партингах (29 мг/т золы). Аналогична картина и на месторождении Меден Бук, где повышенная золотоносность углей сочетается с золотоносностью партингов (27 мг/т золы) [450, p. 49].

В скв. С-1, пройденной по кайнозойским отложениям в рифтогенной Тункинской впадине (у южного конца оз. Байкал), в интервале 961.5–996.0 м встречены бурые угли и углистые глины. По шести анализам содержание Au нижекларковое и составляет 0.5–3.8, в среднем 0.8 мг/т (и 12.5 мг/т золы). Слабая негативная корреляция Au–C_{орг} ($r = 0.37$ по 29 пробам углеродистых пород) указывает, по мнению Ю.П. Трошина, на собственную минеральную форму золота [272].

В золе тяжелой фракции ($> 1.7 \text{ г/см}^3$) пенсильванского угля Вайнесбург было обнаружено 11 г/т Au и 0.7 г/т Ag. В препаратах нескольких углей, изученных комбинированным методом SEM + EDS, наблюдали частицы самородного Au размером от 0.5 до 10 мкм и единичную частицу теллурида золота. Предполагается, что те и другие имеют кластогенную природу [471].

Самородная аутигенная форма

В миоценовых бурых углях Павловского месторождения описаны (и приведены электронные микрофотографии) минералы золота – самородное, серебристое и медистое [253]. *Самородное золото* представлено двумя морфотипами: а) вытянутое выделение размером $\sim 40 \times (25\text{--}30)$ мкм; б) пластинчатое выделение размером $\sim 40 \times 15$ мкм, состоящее из не менее чем 20 тонких пластинок толщиной от менее 1 до 2 мкм. *Медистое золото* представлено также двумя морфотипами: а) агрегат 4–5 микрокристаллов (поперечником примерно 1 мкм каждый), размером $\sim 6 \times 4$ мкм; б) длинное «сучковидное» неоднородное выделение, размером $0.4 \times (0.025\text{--}0.030)$ мм, с прожилком хромферрита и микровключениями Са-алюмосиликатов и с наростами карбонатов Си на поверхности. *Серебристое золото* представлено микрочечкой поперечником около 10 мкм, нарастающей на поверхностях бастнезита; минерал содержит 92 % Au и 8 % Ag (что соответствует формуле $\text{Au}_{86}\text{Ag}_{14}$).

Хотя корреляция Au с зольностью в углях Аляски указывает на терригенную природу золота, в уносах ТЭС, где сжигают эти угли, методом SEM обнаружили золотишки двух типов: а) нормального кластогенного облика (placer-like) в оболочке Са-силикатного стекла и б) нитчатые кристаллы и тонкие наросты (warps) длиной до 7 мкм на зернах первого типа. Последние – явно новообразованные и содержат ~ 5 % Ag. Как это, так и присутствие Au и в низкзолельных углях позволяет допускать, что помимо терригенно-обломочного Au, часть его присутствовала в торфянике в растворе, что и привело к формированию аутигенных форм. Замечательным фактом является *повышенная золотоносность зольных уносов*, в которых содержание Au достигает 0.87 г/т (!), что уже представляет практический интерес [762].

Сульфидная (?) аутигенная форма

Микрозондовые анализы двух зерен пирита-2 из экстремально богатых мышьяком двух верхнепермских антрацитов в китайской провинции Гуйчжоу показали присутствие Au в концентрации от 2400 до 3750 мг/т [430, р. 1357]. Скорее всего, это микровключения частиц самородного золота.

В четырех образцах каменных углей из месторождения Warrior (СЗ Алабама, США), по данным 112 точечных анализов (ICP-MS с лазерным микрозондом) Au с содержаниями выше предела определения было обнаружено в 5 морфотипах пиритов из 13. Максимальное содержание (0.90 г/т) было найдено в пиритах, заполняющих клеточные полости фюзена на шахте Flat Top [429]. Среднее содержание золота в угольных пиритах на порядок выше кларка земной коры (принятого как 4 мг/т).

Органическая аутигенная форма

В пласте Двухаршинный на Черногорском месторождении Минусинского бассейна носителями Au оказались две фракции: самая легкая малозольная, содержащая 13 мг/т Au ($1.2\text{--}1.3\text{ г/см}^3$, $A^d = 3.88\%$) и более тяжелая среднезольная, содержащая 16 мг/т Au ($1.6\text{--}1.7\text{ г/см}^3$, $A^d = 27.5\%$). На первую фракцию приходится 32 %, на вторую – около 34 % валового содержания металла в этих углях. Такое распределение подсказывает, что в первой фракции доминирует форма $Au_{\text{орг}}$ (либо микроминеральная форма Au^0), а во второй, скорее всего, самородная форма Au^0 [8, с. 161–163].

По мнению В.В. Середина, характер распределения Au по плотностным фракциям германиеносных углей Приморья (непропорциональный рост содержания Au по мере роста зольности фракций) указывает, что наряду с микроминеральной самородной формой, в углях присутствует и форма $Au_{\text{орг}}$ [244].

Косвенные указания на возможное присутствие формы $Au_{\text{орг}}$ имеются и для некоторых других углей. Например, в золотоносном индийском палеогеновом угле примерно половина всего золота извлекается 1 М HCl (экстракция в течение 1 ч при 60 °C) и остальное – 0.01 М раствором $RuCl_3$ (экстракция в течение 1 ч при 80 °C). Считают, что эти данные указывают на присутствие золота в форме $Au_{\text{орг}}$ [352].

Изменение формы нахождения

В зоне окисления пласта 19а на Бейском месторождении Минусинского бассейна отмечено резкое увеличение как зольности (с 5 до 28 %), так и содержания Au, г/т¹⁴: они сначала слабо увеличиваются от ~ 1–2 мг/т в свежих углях до ~ 2–4 мг/т в слабо окисленных, а затем резко подскакивают до 24–26 мг/т в рыхлых сильно окисленных [9, с. 245–247]. При этом «в сечениях окисленных пластов 19а Новый отмечено обогащение нижней части пласта и постепенное снижение содержания золота снизу вверх...». На этом основании авторы предполагают, что «золото, как и уран, привносилось в пласт с грунтовыми водами, а затем перераспределялось и концентрировалось в его нижней части» [9, с. 247].

¹⁴ Все цифры приблизительные, так как сняты нами с графика в [9, с. 224].

5.3.7. ФАКТОРЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Распределение Au в пределах угольного пласта зависит от зольности, влияние которой подавляет другие возможные факторы – петрографический состав угля и положение в колонке пласта.

Зольность

Данные о содержаниях Au в углях в функции зольности имеются для некоторых углей России, Таджикистана, Болгарии и Бельгии. Например, при фракционировании некоторых российских углей максимальное содержание Au отмечалось в высокозольных фракциях плотностью 1.70–1.95 % [118].

Россия: разные угли

Восточный Донбасс: карбоновые каменные угли и антрациты.

По выборке 146 проб было получено экспоненциальное уравнение регрессии золота на зольность и сернистость: $Au \text{ (г/т)} = 0.0221 \exp(0.0336 A, \% - 0.098 S, \%)$. Однако вычисленное по этому уравнению среднее содержание Au (0.05 г/т) плохо согласуется с экспериментальным, найденным путем анализа 240 проб (0.11 г/т)¹⁵ [104, с. 111–112].

Подмосковный бассейн: визейские бурые угли. Косвенным свидетельством тяготения Au к высокозольным углям является концентрация его в высокозольных хвостах углеобогащения. Так, в хвостах некоторых ОФ Подмосковного угольного бассейна отмечались аномальные концентрации золота на уровне 0.1–1.1 г/т [185, с. 121].

Печорский бассейн: пермские каменные угли. В изучавшихся нами углях (Паэಂಬойское месторождение) Au отчетливо тяготело к высокозольным углям и углистым породам.

Минусинский бассейн: пермские каменные угли. Кривая распределения Au в функции зольности по плотностным фракциям углей пласта Двухаршинный на Черногорском месторождении Минусинского бассейна осложнена резкими максимумами. В угле это зольности ~ 27 и ~ 88 %, а в золе – к ним добавляется мощный пик в самой малозольной ($A^d = 3.88 \%$) легкой фракции – 335 мг/т Au [8, с. 161–163].

Приморье и Буреинский бассейн: разные угли. И.В. Китаев изучал связи в координатах « $A^d, \% - Au, \text{г/т угля}$ » и « $A^d, \% - Au, \text{г/т золы}$ » на трех месторождениях дальневосточных углей [111, с. 52–63]: каменных нижнемеловых Партизанского бассейна и бурых палеогеновых Артемовского и Шкотовского. Средняя зольность углей этих месторождений составляет 33.0, 24.6 и 17.7 %, а среднее содержание Au 0.06–0.09, 0.06 и 0.07 г/т золы соответственно.

На графиках видно, что с ростом зольности содержания Au в угле либо проходят через нечеткий максимум при $A^d \sim 67 \%$ (Партизанское месторождение) или при $A^d \sim 25 \%$ (Артемовское), или нелинейно нарастают со слабым максимумом при $A^d \sim 37 \%$ (Шкотовское). Для золы же везде наблюдается убывание с наибольшей концентрацией Au в золе малозольных углей. Таким образом, в этих углях Au ведет себя как типичный углефильный элемент, позволяющий предполагать соизмеримость вкладов генетических фракций $Au_{\text{сорб}}$ и $Au_{\text{клас}}$, или даже преобладание первой. К сожалению, не исследовалась связь Au–S, что

¹⁵ Впрочем, и эти содержания, на один-два порядка превышающие кларк золота в осадочных породах, представляются неправдоподобными.

не позволяет оценить возможный вклад фракции $Au_{\text{конкр}}$ в форме $Au_{\text{сульфидн}}$.

Дополнительная информация была получена И.В. Китаевым в отношении нижнемеловых каменных углей Буреинского бассейна путем гравитационного фракционирования трех проб, представлявших разные петрографические типы углей. Оказалось, что содержание Au в функции зольности в углях либо нелинейно растет, либо слабо убывает, либо практически не изменяется, а в золах – везде резко (но нелинейно) убывает. Согласно его заключению, распределение Au по крайней мере в двух пробах из трех изученных *«возможно, определяется преимущественным содержанием его в сорбционной золе и лишь весьма незначительным – в кластогенной и конкреционной»* [111, с. 71].

Таджикистан: юрские антрациты

На Назар-Айлокомском месторождении содержания Au в золе малозольных ($A^d = 3.2 \%$) и высокзолых ($A^d = 17.9 \%$) углей составляют 0.26 и 0.07 г/т, что указывает на существенный вклад виртуальной фракции $Au_{\text{сорб}}$ [46].

Болгария: разные угли

В хвостах обогащения каменного угля Балканского месторождения обнаружили присутствие самородного Ag -содержащего Au в частицах размером 25 мкм [824]. Это означает, что золото определенно тяготеет к высокзолым углям.

Однако в других углях по мере роста зольности содержания Au имеют тенденцию к снижению. При этом в месторождениях Волче Поле, Бургас, Марица, Меден Бук и Пчеларово зола самых малозольных углей обогащены золотом до 65 мг/т, а в среднезолых золотоносных углях месторождения Перник содержание Au в золе достигает 250 мг/т. Эти данные указывают на доминирование в указанных углях фракции $Au_{\text{сорб}}$. Отдельные литотипы, выделенные из болгарских углей (липтен, ксилен, витрен, фюзен и гелинит) иногда показывают большее содержание Au , чем рядовой уголь (витрены, липтены), иногда – меньшее (витрены) [450].

Бельгия: карбоновые каменные угли

В табл. 83 показано изменение содержаний Au в товарных каменных углях и антрацитах, сгруппированных нами по их назначению в ряд нарастающей зольности (бытовое топливо → коксование → промышленность → ТЭС).

Эти данные означают: а) бельгийские угли обогащены золотом против кларка осадочных пород в 2–3 раза, а зольный КК в малозольных углях доходит до 10; б) поскольку зола малозольных углей в 2–3 раза богаче золотом, чем зола многозолых, очевидно присутствие аутигенных форм Au – либо $Au_{\text{орг}}$, либо Au^o .

Положение угля в колонке пласта

В Минусинском бассейне вертикальный профиль золота в пластах зависит от их строения. В пластах простого строения он также простой: или наблюдается некий тренд (увеличение или уменьшение концентраций Au снизу вверх), или контактные обогащения, чаще припочвенные, нежели прикровлевые. В пластах сложного строения профиль распределения золота соответственно усложняется: *«в сложном пласте можно наблюдать фрагменты тех типов распределения, что установлены для простого пласта»* [9, с. 244].

Таблица 83

Золото в товарных углях Бельгии, г/т*(составлено по данным К. Блока и Р. Дамса, 1975 г. [365, р. 148])*

| Содержание Au | Группа зольности, % | | | |
|-----------------------|---------------------|---------|---------|----------|
| | 3.7±0.8 | 5.4±2.3 | 6.0±0.9 | 32.5±9.9 |
| В угле | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.04 |
| В золе (наш пересчет) | 0.27 | 0.18 | 0.33 | 0.12 |

При секционном опробовании среднего пласта II на Морозовском месторождении палеогеновых бурых углей в Днепровском бассейне было замечено нарастание содержания Au от почвы пласта к кровле [188, с. 225]. Поскольку пески в кровле пласта также золотоносны (1.7 г/т Au), то эта картина допускает два объяснения: а) по мере торфонакопления нарастало содержание золота в поступающем в палеогеновый торфяник терригенном материале; б) в погребенном пласте произошло постседиментационное накопление золота за счет поступления его из кровли.

5.3.8. ВОПРОСЫ ГЕНЕЗИСА

Поскольку преобладающей формой переноса золота в гипергенезе является самородная форма Au⁰, то угли в принципе могли бы обогатиться обломочным золотом. Кстати, Р. Финкельман считает форму Au_{клас} преобладающей в углях. По мнению томских геологов, *«высокая золотоносность Енисейского кряжа непременно должна найти отражение в геохимических особенностях углей Тунгусского бассейна»* [12, с. 141].

Однако самородное золото – это характерный компонент россыпей, которые образуются в обстановках высокой гидродинамики, что совершенно не свойственно тиховодным или даже застойным (топяным) фациям торфонакопления. Значит, формирование золотоносных углей за счет обломочного золота может быть лишь исключением, а не правилом. Например, можно представить себе эрозию золотоносных пород в обрамлении межгорной впадины, в которой формируются торфяники.

Углефильность золота означает, что основным механизмом накопления Au в углях была фиксация его на торфяном или буроугольном ОВ из растворов. Такая фиксация была следствием либо простого восстановления растворенных форм Au⁺ или Au³⁺ до Au⁰, либо формирования соединений Au–ОВ типа нерастворимых гуматов, либо сорбция золота на аутигенных сульфидах. Необходимым условием накопления золота любым из этих путей является повышенное содержание его в растворах. Здесь возможны варианты: а) растворение кластогенного золота гумусовыми кислотами с последующей фиксацией на торфе; б) поступление в торфяник или в угольный пласт ореольных вод сульфидных месторождений; в) поступление в торфяник или в угольный пласт термальных вод, связанных с субсинхронным вулканизмом; г) проникновение в торфяник морских вод с повышенным содержанием Au. Таким образом, накопление Au в углях в принципе может быть как сингенетическим, так и эпигенетическим. В случае термального эпигенеза следует ожидать и присутствия в углях

спутников Au в гидротермальном процессе, таких как Ag, Bi, As, Sb, Cu, Se, Te.

Например, в Кузбассе размещение золотоносных углей довольно отчетливо коррелируется с двумя факторами. Во-первых, это, как общее правило, только угли южной периферии бассейна, приближенные к его складчатому обрамлению, где известны многочисленные эндогенные проявления золоторудной минерализации, а также современные и древние россыпи. Во-вторых, на некоторых месторождениях (Ольжерасское) достаточно ясно проявлена связь Au с эпигенетической сульфидно-кварцевой минерализацией и с зонами аргиллизации в контактах траппов, рвущих угленосную толщу [6]. Таким образом, вышекларковые *фоновые* содержания Au сингенетичны угленосной толще и связаны с геохимической специализацией петрофонда, а *локальные* резкие аномалии – эпигенетические, связанные с наложенной гидротермальной минерализацией.

Сингенез: терригенный источник

В крупнейшем на Цейлоне высокозольном торфянике Музураджавела средневзвешенное по мощности содержание Au в трех сечениях мощностью от 4.2 до 6 м (с включением и горизонта глин из ложа торфяника) составило 0.42 г/т (максимальное – 0.88 г/т). Золото поступало в торфяник при размыве металлоносных латеритов[431].

Для Минусинского бассейна характерно вышекларковое содержание золота в породах угленосной толщи (6.6 мг/т), что послужило причиной повышенной золотоносности углей: *«Высокая золотоносность пород обрамления обеспечивала в результате их выветривания накопление [Au] в угленосных отложениях. Наиболее высокие концентрации золота установлены в алевролитах кровли пласта Новый (60 мг/т) и в алевролитах кровли пласта Непостоянный (72 мг/т)»* [9, с. 240].

«Область питания ... могли быть складчатые сооружения как Западного Саяна, так и Кузнецкого Алатау. Однако существенно более высокие содержания золота в углевмещающих породах Черногорского месторождения (8.7 мг/т) по сравнению с Бейским, дает основание считать основным источником золота угленосных отложений специализированные комплексы Кузнецкого Алатау» [9, с. 242–243].

Анализируя площадное распределение средних содержаний золота в 37 изученных мезозойских и кайнозойских месторождениях и проявлениях углей Дальнего Востока, И.В. Китаев выделил по относительному накоплению золота в золе две крупные области: Буреинский массив и Монголо-Охотскую складчатую область, что хорошо согласуется с устойчиво повышенным субкларком золота в породах этих регионов. Автор приходит к выводу, что *«содержание золота в породах питающих провинций является, очевидно, одним из главных факторов, определяющих уровень его накопления в углях южной части Дальнего Востока. Возможности накопления золота углями в тех случаях, когда оно является типоморфным элементом, явно велики, но они реализуются только при достаточной поставке металла в область торфонакопления»* [111, с. 110–111].

Для понимания генезиса золотоносности бурых углей Днепровского бассейна важны два факта: а) тяготение максимальных концентраций Au в углях к участкам выклинивания пластов (вследствие размывов) и б) присутствие Au в углевмещающих песках (в среднем 0.527 г/т). Эти фак-

ты ясно указывают на кластогенный (россыпной) источник золота в углях. Наиболее вероятным первичным источником золота считают допалеоценовые коры выветривания по кристаллическому фундаменту на бортах угленосных впадин Днепровского бассейна, поскольку в породах фундамента известны многочисленные древние (с возрастом около 2 млрд лет) месторождения и проявления золота. *«Процессы выветривания в палеозое и мезозое привели к дезинтеграции и перемещению в пониженные участки рельефа значительного объема золотосодержащего материала и концентрации его в бассейнах угленакопления»* [189, с. 251–252]. При этом устанавливается определенная палеогеографическая закономерность: *«Восточный наиболее золотоносный участок месторождения находится в непосредственной близости от выклинивания [среднего] угольного пласта и резкого понижения его кровли. Есть основания предположить, что обогащение восточного участка золотом связано с размывом угольного пласта палеорекой»* [188, с. 226]. Подсчеты показали, что при среднем содержании золота в золе 0.5 г/т и средней зольности 14.3 %, ресурсы золота на Морозовском угольном месторождении соответствуют среднему по запасам золоторудному месторождению – около 1356 кг [188, с. 226].

Накопление золота в юрских углях Таджикской депрессии связывают с размывом позднекарбоновых-пермских гидротермальных сульфидных рудопоявлений в период юрского торфонакопления [45].

Подвергая обоснованному сомнению публиковавшиеся ранее экстремальные цифры золотоносности бурых углей Верхнего Приамурья, В.В. Середин тем не менее не сомневается в широком проявлении в угленосной толще этого региона сингенетичного инфильтрационного накопления золота [245, с. 498]: *«Предполагается, что в течение всего кайнозоя происходил постоянный привнос растворенного Au в бассейны торфонакопления с поверхностными и подземными водами, дренирующими коренные и россыпные месторождения. Его концентрирование в углях связывается с химической сорбцией Au гуминовыми кислотами торфяников и последующим уплотнением ОВ в процессе углефикации».*

В обрамлении болгарских золотоносных углей месторождения Меден Бук известны золотоносные кварцевые жилы, эрозия которых могла бы послужить источником не только обломочного, но и растворенного золота [450]. Легко также представить себе низинный торфяник, окруженный заболоченными суходолами, сложенными аллювиальными золотоносными песками. Если эти пески будут промываться гумусированными водами, то вполне вероятно попадание в торфяник (с последующей фиксацией на торфе) значительных количеств растворенного Au в виде фульватных комплексов. Кроме того, в таких условиях Au могло бы отчасти поглощаться из почвенных растворов растениями-торфообразователями.

Сингенез: вулканогенный источник

В высокзолотных меловых углях площади Сукваш на о-ве Ванкувер (Канада) содержания золота явно повышены: при среднем содержании золота около 40 мг/т (или 111 мг/т в пересчете на золу) отмечены аномалии до 360 мг/т [784, р. 258–259], что составляет почти 0.8 г/т в пересчете на золу! На наш взгляд, накопление золота в углях площади Сукваш можно связывать с синхронным вулканизмом. Об этом свидетельствуют аномалии бо-

ра (до 360 г/т угля и до 1500 г/т в пересчете на золу!) и присутствие пирокластики в многочисленных партингах [784, р. 257]¹⁶.

Высокая золотоносность включений углефицированной древесины в олигоценовых отложениях Волчепольского бурогоугольного месторождения коррелируется с синхронным формированием гидротермального кварц-золото-полиметаллического оруденения Маджаровского рудного поля [450].

Сингенез: фации торфонакопления

Как показала Гр. Ескенази, в верхнеэоценовых углях Бургасского месторождения Болгарии по мере роста зольности содержания Au убывают *как в золе, так и в угле*, что указывает на резкое доминирование формы Au_{орг}, и следовательно, на поступление Au в палеоторфяник в растворе. Для бургасских палеоторфяников предполагается захоронение под осадками трансгрессирующего моря, а в прибрежных морских водах содержание Au может быть на порядок выше кларка морской воды (здесь это вполне вероятно ввиду присутствия золотосульфидной минерализации в прибрежных базитах). Эти факторы и могли обеспечить некоторое накопление Au в золе бургасских углей (в среднем 19 мг/т) [450].

Эпигенез: гидротермальное обогащение

Обсуждая данные Л.Я. Кизильштейна о золотоносности угольного пласта i₃ на шахте Западная Капитальная в Западном Донбассе [104], В.В. Середин обращает внимание на сопутствующие золоту мощные аномалии As, Mo, Hg, Cs, W, Ir, Se, Eu, Lu. *«...Столь характерная для гидротермальных объектов геохимическая ассоциация вряд ли может иметь терригенное происхождение, как это предполагается в цитируемой работе»* [245, с. 497–498].

По данным томских геологов в отдельных пробах антрацитов Горловского бассейна (в целом бедных элементами-примесями) установлены геохимические аномалии, достигающие 60 мг/т Au. Допускают, что они имеют эпигенетическую гидротермальную природу и связаны с послепермскими дайками, прорывающими угленосную толщу [12, с. 138].

В Кузбассе, по свидетельству томских геологов, еще в 1908 г. К.А. Кулибин прогнозировал промышленную золотоносность углей Бачатского и Крапивенского районов, что как будто подтверждается новейшими данными. Так, в Бачатском районе выявлены геохимические аномалии на уровне 1–6 г/т Au, что связывают с эпигенетической гидротермальной аргиллизацией [12]. Кроме того, повышенная золотоносность установлена в одной из шахт Южно-Кемеровского горно-промышленного района [89]. *«Особый интерес представляет южная и юго-восточная часть бассейна... Здесь имеются все предпосылки для выявления золотого оруденения. Структуры обрамления характеризуются повышенной золотоносностью, в угленосных отложениях проявлялись гидротермальные процессы, несущие золотую минерализацию, имеются признаки золотоносности в углях и вмещающих породах»* [12, с. 135]. Это подтверждает и В.В. Середин, по данным которого в пласте XI на шахте им. Шевякова (юг Кузбасса)

¹⁶ «Varying numbers of shaly and volcanic partings (thickness ranging from several millimeters to tens of centimeters) [784, p. 257]».

в апориолитовом тонштейне и прилегающих к нему слоях угля, обогащенных Zr, Nb, REE, были обнаружены тонкодисперсные выделения медистого Au, а также других самородных металлов – Fe, Cu, Pb, Zn, Ag в ассоциации с интерметаллидами, сульфидами и галогенкарбонатами этих металлов. *«Данная ассоциация больше типична для гидротерм, связанных с основным и средним магматизмом, чем для кислых туфов. Наличие в угленосной толще диоритовых интрузий позволяет связывать золотоносность данного пласта с постмагматической гидротермальной деятельностью»* [245, с. 471].

Несмотря на низкую достоверность приведенной в литературе цифры аномального содержания Au в нижнемеловых каменных углях Огоджинского месторождения, в аномальной золотоносности этих углей сомнений нет. В.В. Середин допускает, что данные угли, сформированные в меловой Селемджинской вулкано-тектонической структуре, подверглись *«мощному воздействию гидротермальных и контактово-метасоматических процессов»* [245, с. 498].

В подвергшихся контактово-метаморфическим изменениям (вплоть до образования полуккокса) триасовых антрацитах Синегорского месторождения среднее содержание Au составляет 3.75 г/т золы, максимальное – 5.9 [126, цит. по: 245, с. 499]. Здесь золотоносные антрациты и вмещающие их породы рассекаются кварц-адуляровыми и более поздними кальцитовыми прожилками, а в подошве пластов располагаются окварцованные и пиритизированные сидеритовые породы, содержащие от 0.34 до 9 г/т Au. Предполагается, что угленосная толща подверглась вначале высокотемпературным (до 475 °C) пневматолитовым воздействиям, позже сменившимся низкотемпературными (до 175 °C) гидротермальными процессами [126, цит. по: 245, с. 499].

Для антрацитов Южного Уэlsa по совокупности признаков установлено, что Au отложилось из низкотемпературных (< 100 °C) растворов, по-видимому, в ранний период углефикации. Источником Au могли быть как сами угли (выщелачивание и переотложение в трещинах усадки), так и локальные концентрации Au во вмещающих породах. Хотя авторы отрицают связь Au с антрацитовым метаморфизмом, они сами признают, что антрациты Южного Уэlsa определено обогащены элементами-сульфофилами [487], ассоциация которых вполне сходна с той, что присутствует в золотоносных углях.

Эпигенез: вулканогенное обогащение

Предполагается, что в индийские палеогеновые угли золото привнесено в эпигенезе, вероятно в форме тиосульфидных комплексов, таких как $\text{Au}(\text{HS})^0$, $\text{Au}(\text{HS})^{2-}$, $\text{Au}(\text{HS})\text{S}^{2-}$ [352].

Согласно последним представлениям, выработанным на основе широких аналогий, золотоносные германий-буроугольные месторождения Приморья располагаются над крупными гидротермальными системами в основании угленосных впадин, сопряженными с близповерхностными магматическими очагами. Наличие двух этажей оруденения (в миоценовых углях и в лигнитизированной древесине из плиоценовых галечников), а главное – отличие геохимической и минералогической ассоциации руд этих этажей, В.В. Середин объясняет стадийным рудным процессом. Каждая стадия была обусловлена вспышкой вулканизма [244].

На позднемииоценовой стадии парогидротермы, разгружавшиеся в подземные воды угленосной толщи, были непосредственно связаны с магматическим очагом. Характерный «эпитермальный» парагенезис Au с Ge, As, Sb, Hg, Ag, присутствие в рудах сульфидов и галогенидов указывает на то, что металлоносные гидротермы «по-видимому, имели такой же состав, как и современные гидротермальные системы Камчатки и Курильских островов» [244, с. 378]. В это время угольное ОВ находилось на стадии диагенеза и растворенное Au отчасти формировало микроминеральные включения в угле, а отчасти могло реагировать с ОВ, с образованием формы $Au_{орг}$.

На позднеплиоцен-плейстоценовой стадии после временного затухания вулканизма в плиоцене происходит новая вспышка гидротермальной вулканогенной активности. Au-минерализация охватывает весь кайнозойский разрез угленосных впадин, но вследствие завершения углефикации является уже эпигенетической, тяготея к микротрещинкам. В это время появился новый источник металлов: нижнекембрийские сульфидоносные черные сланцы, которые отчасти выщелачивались вулканогенными гидротермами, отчасти – подвергались гумидному выветриванию. Вследствие этого металлоносные воды (восходящие горячие и инфильтрационные холодные) обогащались серой и характерным для черных сланцев парагенезисом Mo, Ni, Co, As.

Интересной особенностью Au-оруденения в углях является промежуточная (плиоценовая) его стадия, которая в отличие от ранней и поздней стадий, была чисто экзогенной. В это время происходило поднятие местности, размыв миоценовой угленосной толщи и формирование россыпного золота. «Кроме того, Au и Ag обогащали кровлю верхнего пласта на участках вреза в него плиоценовых палеорусел. ...Происходило, по-видимому, восстановление органическим веществом золота, мигрирующего в растворенном состоянии» [244, с. 378].

Основой этой генетической концепции являются взаимоотношения минералов золота и ПГЭ на Павловском месторождении, локализованных в различных структурно-литологических условиях.

«Эти минералы были обнаружены в пробах, отобранных из краевых и центральных участков пласта, а также из подстилающих углесто-глинистых пород. В углях они встречаются в линзах витринита, что является прямым указанием на образование этих минералов благородных металлов в период, предшествующий углефикации органического вещества.

При дальнейших исследованиях угольных пластов Павловского месторождения обнаружилось, что в них также присутствуют минералы благородных металлов, имеющие явно эпигенетическую природу. Эти минералы залегают либо в микротрещинах, либо в приконтактных зонах пластов и на участках их размыва, что указывает на их формирование уже после завершения процессов углефикации.

Благороднометалльная минерализация в микротрещинах установлена в германиеносных пластах... Эти минералы имеют часто относительно крупные размеры (до 0.5 мм). Морфология их очень разнообразна: правильные кристаллы, дендриты, иголки и пластинки, часто сростки в многослойные пакеты.

Эпигенетическая благороднометалльная минерализация в приконтактных зонах угольных пластов установлена в самой верхней части разреза угленосных отложений, в пластах, залегающих вблизи подошвы плиоценового аллювия. Она концентрируется только в их кровле и/или в подошве и не распространяется в глубь пластов более чем на 10–20 см.

Приведенные данные показывают, что Au-PGE-минерализация в угольных пластах Павловского месторождения формировалась как до, так и после завершения процессов углефикации органической массы» [253, с. 50].

Инфильтрационный эпигенез?

Источником Au в дислоцированных углях Британской Колумбии (Канада) могли послужить либо терригенные прослои в угле (несущие до 7 мг/т Au), либо золотоносные россыпи вне пласта. Из них металл мог выщелачиваться и затем восстанавливаться углем из грунтовых вод, циркулирующих по зонам смятия угольного пласта. Накопление золота в тектонически нарушенных углях Веллингтон (Нанаймо, о-в Ванкувер) также считается эпигенетическим [784, р. 264].

5.3.9. ЗОЛОТО В ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДАХ

Выше уже отмечались факты накопления золота в золошлаковых отходах (и в частности, в зольных уносах) от сжигания некоторых золотоносных углей Украины, Узбекистана, Кузбасса и США.

Недавно появилось сенсационное сообщение о монтаже промышленной установки для извлечения золота из золошлаковых отходов Рефтинской ГРЭС на Среднем Урале, работающей на углях Экибастузского месторождения Казахстана. Случайно было обнаружено, что золошлаковые отвалы этой ГРЭС содержат в среднем 0.10–0.15 г/т Au, что уже близко к бортовому содержанию Au в промышленных россыпях (0.30 г/т), при том существенном обстоятельстве, что для извлечения золота из отвалов отпадают затраты на вскрышу и промывку. При однократном обогащении золошлакового материала по схеме:

исходная пульпа (Т:Ж от 1:15 до 1:30 «с непредсказуемыми колебаниями содержания золота») \Rightarrow сгущение \Rightarrow гидроциклонирование \Rightarrow обогащение на концентраторе Knelson \Rightarrow концентрат,

удавалось поднять содержание Au в концентратах до 50–100 г/т. При последующей лабораторной доводке этих концентратов магнитной сепарацией и флотацией, содержание Au достигает 1.0–1.5 кг/т. Эти результаты оказались настолько впечатляющими, что в 1998 г. была спроектирована промышленная установка с пятью концентраторами Knelson диаметром 30 дюймов. Она позволит перерабатывать 200 т/ч золошлаковых отходов и получать до 0.5 кг золота в сутки! [150]. По свидетельству С.Б. Леонова [40, с. 56], золото в концентратах сопровождается заметными концентрациями платиноидов.

При опробовании золоотвалов ГРЭС, сжигающих бурые угли Канско-Ачинского бассейна, также было обнаружено золото в гравитационных концентратах с выходом 0.27–0.98 % от массы исходных малых технологических проб 4.95–33.3 кг. Содержания Au в 13 пробах этих зольных концентратов, полученных на сепараторе Кнелсона, составили от 0.5 до 6.0 г/т. В одной пробе (Ачинский разрез Назаровского месторождения) было найдено 12.5 г/т Au (выход концентрата 0.38 % при начальной массе 23.3 кг) [40].

Имеются также неконкретные указания о повышенной концентрации Au в золошлаковых отходах от сжигания юрских углей Тулунского разреза (Иркутский бассейн) [12, с. 142].

Обнаружение высоких концентраций Au в эоценовых бурых углях Днепровского бассейна побудило исследовать уносы ТЭЦ г. Александрия (Украина). Анализ показал среднее содержание 0.315 г/т Au, что, по мнению украинских геологов, *«указывает на экономическую эффективность его извлечения»* [188, с. 226]. Очевидно, можно получить более богатые золотом уносы, если селективно сжигать только угли с установленной золотосодержимостью (поскольку, конечно, золотосодержимы не все угли Днепровского бассейна).

5.3.10. КРАТКИЕ ВЫВОДЫ

1. Кларк Au составляет 0.0030 ± 0.0006 и 0.0044 ± 0.0014 г/т для бурых и каменных углей соответственно. При среднем содержании в золе около 0.022 г/т, Au аттестуется как углефильный элемент.

2. Поскольку фоновые содержания Au в золе наземной растительности составляют 1–10 мг/т, можно думать, что ощутимая часть его в углях с околотларковыми содержаниями представлена (как и в черных сланцах) биогенной фракцией $Au_{\text{био}}$. Вместе с тем высокое сродство ионизованного Au^{3+} к гумусовому ОВ и легкое восстановление Au^+ или Au^{3+} на торфяном или буроугольном ОВ до Au^0 указывают на существование аутигенной сорбционной фракции $Au_{\text{сорб}}$, которая может иметь вид форм $Au_{\text{орг}}$ или самородного Au^0 . Для углей с повышенными содержаниями золота форма Au^0 является как правило доминирующей, имея вид микронных выделений самородного золота в углях. Такие выделения вполне могут быть продуктом трансформации аутигенной сорбционной формы золота: $Au_{\text{орг}} \Rightarrow Au^0$.

3. Геохимические аномалии Au в углях могут иметь как сингенетическую, так и эпигенетическую природу. Сингенетическое накопление золота в углях связано с размывом коренных рудопроявлений Au в окружении палеоторфяника, или с близостью россыпных концентраций золота в подстилающих осадочных толщах. Эпигенетическое накопление золота в углях, как показывает пример германий-угольных месторождений Приморья, коррелируется со вспышками вулканизма, порождавшего золотосодержимые гидротермы. Альтернативным механизмом может быть инфильтрация по трещиноватым зонам угольных пластов золотосодержимых вод, промывавших золотосодержимые россыпи (примеры некоторых углей Канады).

4. Поскольку в России имеются месторождения углей с содержаниями золота, удовлетворяющие нормативу для попутного извлечения (0.2 г/т золы), такие угли могут представить промышленный интерес.

5. Учитывая крайнюю недостаточность надежных определений золота в углях и вполне реальную возможность пропуска геохимических аномалий (обусловленную изъянами анализа и/или опробования углей), необходимо предпринять массовые обследования золошлаковых отходов ТЭС на присутствие Au. Такое опробование может иметь два важных следствия: 1) научное – наличие золота в золошлаках укажет на присутствие его и в исходных углях, что стимулирует более тщательное изучение последних; 2) практическое – при наличии определенных концентраций Au, его извлечение может оказаться экономически рентабельным.

5.4. ЦИНК

Первооткрывателем цинка в углях, по мнению Д. Свейна [768], является Э. Енш. Действительно, в 1887 г. он определил содержание цинка в золе угля Верхнесилезского бассейна (тогдашней Австрийской империи) – 0.071 % ZnO [579], или 0.057 % в пересчете на Zn. Однако о присутствии цинка в золе шотландского угля на 40 лет раньше (еще в 1848 г.) сообщал Ричардсон [цит. по: 379]. В конце XIX – начале XX в. появились довольно многочисленные заметки о находках в угольных пластах Западной Европы сфалерита [411, 433 и др.]. В 1915 г. А.Е. Ферсман дал полный обзор старых работ, называя имена французских и немецких исследователей Лоретца, Делоне, Лякруа, Штольцнера, Дилафо, а из отечественных – Гебауэра [286]. В конце 1920 гг. в Англии обнаружили мощные накопления цинка в зольных уносах [668].

Наиболее полный современный очерк геохимии Zn в углях дан в монографии [328, с. 260]. Ниже приведены основные выводы.

1. Средние содержания цинка в бурых и каменных углях составляют 18 ± 1 и 28 ± 2 г/т, а в золах – 110 ± 10 и 170 ± 10 г/т соответственно. Принимая кларк цинка в осадочных породах равным 43 г/т [68], получаем зольный КК цинка (коэффициент углефилльности) $140/43 = 3.3$. Таким образом, цинк является углефильным элементом. Каменные угли существенно богаче бурых, так как чаще подвергались процессам эпигенетической цинковой минерализации.

2. Сравнительно невысокая углефилльность Zn связана с хорошей растворимостью его комплексов с гумусовым ОВ. Условием фиксации Zn в обстановке торфяных болот является подщелачивание среды, однако конкуренция со стороны более мощных комплексообразователей-сульфофилов (Cu, Pb и др.) должна препятствовать фиксации Zn на ОВ и в сульфидах.

3. В угле Zn может присутствовать во всех генетических классах НОВ. В качестве биологического «микроэлемента» он обязательно присутствует в составе первично-растительной фракции $Zn_{\text{био}}$. Вероятно, в наиболее бедных цинком углях доминируют виртуальные фракции $Zn_{\text{био}}$ и $Zn_{\text{кlast}}$, а в наиболее богатых – $Zn_{\text{сорб}}$, имеющая формы $Zn_{\text{орг}}$ и $Zn_{\text{сульф}}$. Последняя форма может быть как син-, так и эпигенетической.

4. Во многих углях обнаруживается цинковая минерализация, связанная с сульфидами железа или в форме сфалерита. Известны целые бассейны, где содержания Zn на целый порядок выше кларкового. Например, в углях Подмосковского бассейна содержится в среднем 100 г/т Zn, в углях Иллинойса 170, в бурых углях Австралии около 200, в каменных углях Рура до 300 и т. д. В локальных участках угольных пластов содержания Zn могут достигать первых процентов.

Накопление в углях Zn могло быть результатом как син-, так и эпигенетических процессов. Для первых характерна стратиформность, для вторых – структурный и литологический контроль минерализации. Примером первых могут служить угли Подмосковского бассейна и ряда других платформенных нижнекарбоновых бассейнов России, примером вторых – бурые угли Житавского бассейна и каменные угли Иллинойса.

5. Наличие цинконосных углей, существенная атмосферная эмиссия и токсичность цинка делают весьма актуальной экологическую проблему углесжигания. Вследствие существенной роли сульфидной формы цинка в

цинконосных углях, обогащение их снижает уровень экологической опасности (при условии, что цинк присутствует не в микроминеральной форме).

Некоторые новые данные

За период подготовки и публикации очерка «Цинк» [328, с. 260], нам стали доступны дополнительные данные о содержаниях и формах нахождения Zn:

в молодых бурых углях Западной Сибири [299, с. 672]; на Средне-Бикинском палеогеновом германий-угольном проявлении Приморья [245, с. 477]; на среднеазиатских уран-угольных месторождениях [245, с. 483];

в молодых лигнитах Греции [695, 699, р. 264–266]; в минерализованных анкеритом углях Верхнесилезского бассейна [696]; в углях Китая [414–417, 557, р. 45; 832, 834, р. 55–56] и в пиритах из китайских углей [558]; в пиритах из месторождения Варриор в Алабаме [429]; в карбоновых углях Кентукки и Индианы [644, 652].

Появилась и дополнительная экологическая информация:

о выщелачивании цинка из уносов ТЭС Болгарии [794]; о поведении цинка при коксовании польских углей [831, р. 1286] и распределении цинка в золах фракций коксовых углей [424]; о поведении цинка при сжигании на ТЭС углей Испании [791, р. 1567, 1574] и Бразилии [703, р. 5]; об атмосферной эмиссии цинка при сжигании углей на ТЭС Европы [401], о содержаниях Zn в уносах от сжигания бурых углей Китая [560, р. 31] и Австралии [351].

5.5. КАДМИЙ

Кадмий является геохимическим аналогом цинка, но с кларком в 400 раз более низким. В 1887 г. Енш впервые определил содержание кадмия в золе угля Верхнесилезского бассейна (тогдашней Австрийской империи): 0.0005 % CdO [579], или 0.0004 % в пересчете на Cd.

Теоретически Cd мог бы присутствовать во всех углях, где обнаружен его геохимический аналог – цинк. Однако данных о содержаниях Cd в углях еще относительно немного, потому что при пороге массового эмиссионно-спектрального определения Cd около 30 г/т уровень его обычного содержания в золе углей по меньшей мере на порядок ниже. Только в последние десятилетия XX в. в литературе появились внушающие доверие оценки средних содержаний кадмия в углях.

Наиболее полный современный очерк геохимии Cd в углях дан в монографии [328]. Ниже приведены краткие выводы.

1. Средние содержания кадмия в бурых и каменных углях составляют 0.24 ± 0.04 и 0.20 ± 0.04 г/т, а в золах – 1.10 ± 0.17 и 1.20 ± 0.30 г/т соответственно. Принимая кларк кадмия в осадочных породах равным 0.80 г/т [68], получаем зольный КК кадмия (коэффициент углефилльности) $1.2/0.8 = 1.5$. Таким образом, неожиданно кадмий оказался умеренно углефильным элементом. Между тем, по недавней оценке в [328], с использованием старого кларка Cd в осадочных породах, зольный КК кадмия получался гораздо более высоким (4.6), что приводило к выводу, что кадмий более углефиллен по сравнению со своим геохимическим аналогом цинком. Если же доверять новым оценкам, то получается, что это не так, что плохо понятно, поскольку Cd по сравнению с Zn и более сульфophilен и более органофиллен.

2. Формы нахождения кадмия изучены еще слабо, но можно думать, что в кадмиеносных углях доминирует сульфидная форма, а в углях с около-кларковыми содержаниями ощутим вклад формы $\text{Cd}_{\text{орг}}$.

3. Факторы распределения кадмия в углях почти не исследованы, но должны быть во многом сходными с таковыми для цинка.

4. Значительная атмосферная эмиссия кадмия и его высокая токсичность могут создавать экологические проблемы при сжигании кадмиеносных углей и хранении зольных отходов. Достаточно надежным средством снижения экологической опасности может быть обогащение углей по сере, а при сжигании – эффективная система сероочистки газов.

Некоторые новые данные

За период подготовки и публикации очерка «Кадмий» [328], нам стали доступны дополнительные данные о содержаниях и форме нахождения Cd:

на германий-угольном Павловском месторождении [253, с. 64]; в молодых лигнитах Греции [574]; в каменных углях и пиритах из углей Китая [557, 558, 834, р. 55–56]; в каменных углях Кентукки и Индианы [644, 652].

Появилась и новая информация экологического содержания: о поведении кадмия при сжигании на ТЭС углей Бразилии [703, р. 5] и Китая [560, р. 27] и при коксовании польских углей [831, р. 1286]; о поглощении кадмия гастроподами, обитавшими на угольном субстрате, вследствие загрязнения дна Средиземного моря углем, просыпанным с транспортера – при перегрузке с корабля на ТЭС [744].

5.6. РТУТЬ

Первое упоминание о наличии ртути в углепродуктах принадлежит англичанину В. Киркби, который в 1927 г. нашел в каменноугольной смоле Hg в концентрации 1:7 000 000, т. е. около 0.15 г/т [599]. В дальнейшем А. Шток и Ф. Кукюль [758] обнаружили ртуть в угольной саже дымоходов (28 г/т) и впервые определили ее в углях Англии (0.012 г/т), Саарского (0.008) и Рурского (0.010) бассейнов Германии, найдя в отдельных образцах до 0.022 г/т Hg.

В 1946 г. в саже из дымохода московской котельной, работавшей на Донецких углях, А.А. Сауков обнаружил 41 г/т Hg [236]. Эта высокая цифра осталась незамеченной, в результате аномальная ртутноность углей Донбасса привлекла к себе внимание лишь спустя два десятилетия!

Изученность ртути в углях остается низкой, причем почти все заслуживающие доверия данные получены только в последние десятилетия XX в. Дело в том, что анализ золы углей на ртуть не имеет смысла, так как до 90 % Hg улетучивается при озолении. В то же время эмиссионный спектрографический анализ углей на ртуть без озоления также может приводить к большой потере ртути, на что указывал основатель геохимии ртути в России А.А. Сауков [236].

Наиболее полной современной сводкой по геохимии ртути в углях является наша англоязычная статья, опубликованная в двух частях [829, 830], а также глава в монографии [328, с. 307]. Ниже даны основные выводы.

1. Кларк Hg в углях составляет 0.10 ± 0.01 г/т угля, как для бурых, так и каменных. При среднем содержании в золе 0.75 г/т Hg аттестуется как вы-

сокоуглефильный элемент, с зольным КК (коэффициент углефильности) равным 11 – таким же, как у германия!

2. Известны угли, сильно обогащенные ртутью против кларка. К ним относятся, например, угли некоторых районов России (металлоносные угли Приморья), Украины, США и Китая.

3. В низкосернистых углях (обычно небогатых ртутью) доминируют только две ее формы: $Hg_{орг}$ и $Hg_{сульф}$ (обычно это пиритная ртуть $Hg_{пир}$). В более сернистых углях ртути как правило больше, и вклад $Hg_{пир}$ в баланс ртути становится более значительным. В уникальных по своей ртутоносности донецких углях обнаружены также киноварь и металлическая ртуть.

4. Концентрация Hg в пиритах предопределяет ее накопление в хвостах обогащения с соответствующей очисткой концентратов: тяжелые фракции углей могут быть в 6–8 раз богаче ртутью, чем легкие. Поэтому такие мероприятия, как селективная добыча низкосернистых углей и обогащение углей по сере являются довольно эффективным средством снижения выбросов ртути при углесжигании. Поскольку в России при обогащении некоторых углей вполне возможно получение хвостов с содержаниями ртути, удовлетворяющим нормативу для попутного извлечения (1 г/т угля и 5 г/т золы), такие угли могут представить промышленный интерес.

5. Вследствие исключительно высокого сродства иона Hg^{2+} к гумусовому ОВ, теоретически вполне возможна сингенетическая (или раннеэпигенетическая) концентрация Hg в торфяниках или бурых углях. Все же большинство аномально-ртутоносных углей обогатилось ртутью в процессах эпигенеза. На примере Донбасса украинскими учеными показано, что аномальная ртутоносность каменных углей и антрацитов связана с низкотемпературным эпигенетическим гидротермальным процессом, где Hg сопровождается рядом других элементов-сульфофилов.

6. Вследствие высокой токсичности Hg и ее соединений, а также практически полного перехода ртути при сжигании углей на ТЭС в газовую фазу, изучение геохимии Hg в углях (и в особенности, форм ее нахождения) имеет первостепенное значение для охраны окружающей среды.

Некоторые новые данные

За период подготовки и публикации очерков «Ртуть» [328, 829, 830], нам стала доступна дополнительная информация о содержаниях Hg в углях и пиритах из углей Китая [557, 558], о распределении ртути в уносах от сжигания суббитуминозных углей Альберты (Канада) [518], а также данные о заражении ртутью территории Горловского района Украины, где много лет сжигали ртутоносные угли [190].

5.7. ИНДИЙ

Впервые In в золе углей (до 2 г/т) определил В. Гольдшмидт [505], но до 1980-х гг. геохимия этого ультраредкого элемента в углях оставалась неизученной. Правда, еще в 1911 г. В.И. Вернадский отметил *«чрезвычайно частое его нахождение в саже доменных печей, очевидно, в связи с его нахождением в природных сернистых металлах»* [49, с. 193]. В свете появившихся позднее данных о присутствии In в зольных уносах [380, 719, 751], можно предположить, что источником In мог быть и сам уголь, и содержащийся в

нем пирит. Кроме того, индий может входить и в сфалерит, в частности, In обнаружен в сфалеритах из углей Иллинойса [387].

Вследствие низкого кларка In (около 0.04 г/т для осадочных пород) при массовых спектральных анализах зол углей его находили только в концентрациях, на 2–3 порядка больше кларковых. Поэтому до сих пор в литературе очень мало данных о его содержаниях в углях.

Немногочисленные цифры содержаний In можно найти в работах по углям: Австралии [418, 769], Бельгии [365], Болгарии [79, 80, 451], Канады [513, 514, 620, 742], Новой Зеландии [709], Польши [778], США [338, 500], Японии [572].

5.7.1. ОСОБЕННОСТИ ГЕОХИМИИ ИНДИЯ В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА

Данных очень мало. Согласно справочнику В.В. Иванова [95, с. 38–46] основным минералом-концентратором индия в гидротермальных рудных месторождениях является сфалерит, где содержания In достигают 670 г/т, а также станнин – до 1500 г/т. В мировом производстве In до 80 % приходится на свинцово-цинковые месторождения.

Кларки In в изверженных породах имеют порядок $n \times 10$ мг/т, например в габбро и базальтах 60–85, в гранитах 20–90 мг/т, но в грейзенизированных оловоносных гранитах содержание индия может достигать 1–2 г/т. Общий субкларк для изверженных пород («ферсм», как его называет В.В. Иванов) составляет 56 мг/т (0.056 г/т). Что касается пород осадочных, то они совсем слабо изучены, но в терригенных породах индия больше, чем в карбонатных и эвапоритовых. Содержание In в «сланцах» примерно такое же, как и в гранитах – 60 ± 40 мг/т, что *«объясняется легкой гидролизуемостью In и осаждением его в начале экзогенной миграции»* [95, с. 44]. Индий сорбируется глинистым веществом и соосаждается с аморфными гидроксидами, что объясняет возможность значительного перехода In из глинистых пород в 5 % солянокислую вытяжку (от 20 до 77 %).

Для почв, согласно тому же источнику [95, с. 44], кларк In составляет 1 мг/кг (1000 мг/т?!), т. е. как минимум на два порядка выше, чем в изверженных или осадочных породах. Эта странная цифра никак не комментируется¹⁷.

В дренажной системе около мощной ТЭС Savanna River Project (Южная Каролина, США) в течение года изучалось распределение In на пути от золохранилища к соседнему болоту, куда по отводному каналу поступала зольная пульпа. Были получены следующие ряды концентрации In, г/т:

вода < 0.01 → осадок 0.1 → водные растения 0.04 → беспозвоночные 0.08 → рыбы 0.03.

Таким образом, биота поглощает In из воды, но доминирует абиогенная компонента стока [400].

Индий в гумусовом ОВ

Эксперименты Гр. Ескенази [79, 80, 451] по сорбции индия из раствора InCl_3 с концентрацией 60–400 мг/л на торфе, буроугольных ГК, витренах и ксиленах из бурого угля, показали способность всех этих веществ сильно поглощать индий. Максимальные концентрации In в сорбентах составля-

¹⁷ Поскольку такие концентрации совершенно непонятны, то не исключено, что в первоисточниках, которыми пользовался В.В. Иванов, содержания In были даны не в мг/кг, а в мкг/кг.

ли, %: 2.39 (торф), 0.01–0.03 (ГК), 1.36 (витрен) и 1.03 (ксилен). Любопытно относительно слабое поглощение индия на ГК, что подтвердили и анализы ГК, извлеченные из сорбентов: они содержали на 1–2 порядка меньше In, чем нерастворимая в кислоте и щелочи фракция гуминов. В последних, как полагает Гр. Ескенази, In образует смешанно-лигандные комплексы с ОВ, известные в практике анализа в области pH 3–5.5. Именно в этом интервале наблюдалось интенсивное поглощение In с максимумом при pH ~ 4.

5.7.2. ОЦЕНКИ УГОЛЬНЫХ КЛАРКОВ

Фоновое содержание индия в углях бывшего СССР В.Р. Клер оценивал цифрой 0.02 г/т [117, с. 68]. По оценке Д. Свейна [768], интервал средних содержаний In составляет 0.01–0.2 г/т, а содержание в мезо-кайнозойских углях Запада США достигает 1 г/т [500]. В семи каменных углях Австралии с зольностью от 5 до 26 % методом ИНАА определено 0.015 (0.009–0.028) г/т In [386]. В высокозольном низкосернистом товарном угле Запада США (A^d 23 %, S 0.46 %), сжигаемом на ТЭС, содержится 0.039 ± 0.006 г/т In [409].

Однако согласно оценке В. Боушки и И. Пешека [374], кларк In (среднее геометрическое по 537 анализам) для бурых углей мира составляет 1.1 г/т, т. е. на целый порядок выше оценки Д. Свейна. Имея в виду достаточно достоверные болгарские данные (см. ниже) можно подозревать, что эта цифра сильно завышена и потому недостоверна.

Единственная серьезная работа по In выполнена Гр. Ескенази для болгарских углей, для чего ею была разработана специальная аналитическая методика, позволяющая определять In в золе угля с чувствительностью 0.002 г/т [79, 80, 451]. По анализам 157 проб из шести месторождений среднее содержание In составило 0.02 ± 0.004 г/т угля и около 0.08 г/т золы при максимальных содержаниях 0.167 и 0.57 г/т соответственно. Относительно обогащены In оказались верхнеэоценовые угли Пчеларово и Волче Поле (0.08–0.09 г/т), что связывается с близостью их к Маджаровскому полиметаллическому месторождению.

5.7.3. НОВЫЕ ОЦЕНКИ

Новый расчет кларков In, выполненный М.П. Кетрис в 2005 г., показал, что подключение к оценке некоторого количества новых анализов привело к следующим результатам:

бурые угли (7 выборок, около 200 анализов): 0.02 ± 0.02 г/т (уголь) и 0.11 ± 0.01 г/т (зола);

каменные угли (15 выборок, около 650 анализов): 0.04 ± 0.03 г/т (уголь) и 0.21 ± 0.18 г/т (зола).

Таким образом, малое количество данных обусловило весьма значительную неопределенность в оценке угольных кларков индия для каменных углей. При вычислении кларка пришлось отбросить крайне сомнительные цифры Б.А. Нифантова для Кузбасса, опубликованные в [89], некоторые индийские публикации и целый ряд экстремальных цифр из Базы данных по США [378], не вызывающих никакого доверия. Очевиден грубо-ориентировочный характер вычисленного нами кларка индия – он нуждается в обязательном уточнении на базе гораздо более обширной совокупности данных.

Согласно российскому нормативу 1996 г., в качестве «минимального содержания, определяющего возможную промышленную значимость товарных энергетических углей», принято содержание In 0.2 г/т угля и 1 г/т золы [89, с. 14]. Известны угли, где это пороговое содержание превышено. Так, в трех товарных каменных углях Восточного Теннесси, сжигаемых на ТЭС, содержания индия по 45 пробам составляют в среднем 0.52 г/т (от 0.1 до 1.0 г/т) [639].

Коэффициент углефилльности

Принимая кларк In в осадочных породах 0.043 г/т и общий зольный кларк 0.16 г/т, получим значение зольного КК (коэффициента углефилльности) равное $0.16/0.043 = 3.7$. Таким образом, на уровне мировых угольных кларков In неожиданно аттестуется как углефилльный элемент (ранее он считался нами неуглефилльным). Очевидно, что при уточнении кларка индия оценка его углефилльности также может измениться (например, понизиться).

5.7.4. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ

В болгарских углях [79, 80, 451] гелифицированные компоненты витрен и ксилен содержали в золе больше In (0.134 г/т), чем рядовые угли, тогда как фюзен был почти стерилен. Была выявлена очень четкая линейная корреляция «In в угле – зольность» вида $In \text{ (г/т)} = c \cdot A, \%$, где константа c принимала по отдельным месторождениям значение от 0.00062 до 0.00101. Однако в золе наблюдался четкий максимум In (~ 0.1 г/т) в интервале 10–20 %, и второй, меньший, при зольности ~ 80 %. Такие зависимости определенно указывали, что In в угле представляет собою сумму форм $In_{орг}$ и $In_{мин}$. Вклад последней становится доминирующим уже при зольности > 20 %. Теоретически возможная форма $In_{сульф}$ здесь не фиксируется, ибо в анализах некоторых пиритов индий отсутствует. При этом расчетные содержания в угле отдельных виртуальных (генетических) фракций индия – $In_{био}$, $In_{сорб}$ и $In_{тер}$ составляли соответственно 0.152, 0.100 и 0.058 г/т золы.

В товарных каменных углях и антрацитах Бельгии [365, р. 148], сгруппированных нами по их назначению в ряд нарастающей зольности, распределение индия подобно распределению цинка, что можно объяснить убыванием индия-носителя индия по мере роста зольности углей.

По данным индийских геологов [495, р. 272], изучавших отдельные литотипы из пяти пермских и одного третичного угля, содержания в них индия повышенные и колеблются в диапазоне 0.5–4.8 г/т. При этом в нижнепермском угле Джария In обогащает витрен по сравнению с дюреном (2.18 против 1.51 г/т), в третичном угле Бараголай (штат Ассам) наоборот, зольный дюрен намного богаче индием, чем малозольный витрен (4.84 против 0.3 г/т), а в остальных (пермских) углях распределение индия по литотипам более или менее равномерное. Таким образом, соотношение виртуальных фракций $In_{тер}$ и $In_{сорб}$ в индийских углях подвержено колебаниям и, по-видимому, зависит от зольности.

5.7.5. ПОВЕДЕНИЕ In ПРИ СЖИГАНИИ УГЛЕЙ

Вследствие аналитических трудностей, данных о содержаниях индия в золошлаковых отходах почти нет. Но все же, исходя из летучести некоторых соединений индия, можно предположить возможность его накопления

в зольных уносах. Так, для двух ТЭС, работающих на углях Запада США, содержание In в субмикронной фракции уноса составило 14.5 (!) и 11 г/т [752]. Можно предположить также, что в зольных уносах индий находится в какой-то лабильной форме. Например, в воде пруда-отстойника Березовской ГРЭС (работающих на бурых углях Березовского месторождения Канско-Ачинского бассейна) проводился пятилетний мониторинг содержания In. Максимальные содержания In достигали 0.160 мг/л [64].

5.7.6. КРАТКИЕ ВЫВОДЫ

1. Подчеркивая роль $In_{мин}$ как основной формы In в болгарских углях и крайне низкие возможные его концентрации в природных водах, Гр. Ескенази отнесла In к числу наименее углефильных элементов углей. Однако даже по ее данным зольный КК индия (коэффициент углефильности) получается больше 1, так что In все же несколько обогащает золы углей по сравнению с осадочными породами вследствие присутствия в углях формы $In_{орг}$. Согласно нашим расчетам, кларк In в углях составляет 0.02 ± 0.02 г/т (уголь) и 0.11 ± 0.01 г/т (зола), 0.04 ± 0.02 г/т (уголь) и 0.21 ± 0.18 г/т (зола) для бурых и каменных углей соответственно. При среднем содержании в золе ~ 0.16 г/т, In аттестуется как углефильный элемент (зольный КК ~ 3.7).

2. Это значит, что при наличии в водах In торфяное или буроугольное вещество способно накопить In. Поэтому можно предположить, что по мере совершенствования аналитических методов, список индиеносных углей будет пополняться.

3. Вполне возможно накопление индия в зольных уносах ТЭС, в особенности в их тонких фракциях.

5.8. СВИНЕЦ

Одно из первых упоминаний о свинце в углях можно найти в книге англичанина Перси «Металлургия» (1875 г.), где отмечены находки галенита в угольных шахтах Уорвикшира, Аберсона и Йоркшира. В дальнейшем галенит в углях фиксировался неоднократно в работах конца XIX – начала XX в. [411, 764]. В 1887 г. Енш впервые определил содержание свинца в золе угля Верхнесилезского бассейна (тогдашней Австрийской империи): 0.0072 % PbO [579], или 0.0067 % в пересчете на Pb.

В начале 1930-х гг. в Англии было выполнено одно из первых исследований заражения свинцом окружающей среды в окрестностях коксовых батарей. Исследование показало, что Pb концентрируется в пиритах из углей [437]. В США в углях штата Миссури свинцово-цинковая минерализация в углях¹⁸ одно время имела даже промышленное значение, захватывая угольные пласты на мощность до 80 футов и более [578].

Важный вклад в геохимию Pb и Zn в углях сделан выдающимся русским геохимиком А.Е. Ферсманом. В 1915 г. он детально описал включения галенита и сфалерита в пиритовых конкрециях из визейских углей Боровичей (крайняя северная часть Подмосковского бассейна), дал исчерпывающий литературный обзор всех старых указаний о находках в углях сульфидов тя-

¹⁸ Только в работах 1970-х гг. было доказано, что эту минерализацию следует отнести к широко известному типу стратиформных месторождений «Типа Долины Миссисипи».

железных металлов и разработал концепцию сингенетического (вулканогенно-осадочного) их формирования [286].

Свинец хорошо определяется в массовых эмиссионных спектральных анализах золы углей, и поэтому данные о содержаниях Pb в углях весьма многочисленны. Наиболее полной современной сводкой по геохимии свинца в углях является глава в недавней монографии [328, с. 369]. Ниже даны основные выводы.

1. Средние содержания свинца в бурых и каменных углях составляют 6.6 ± 0.4 и 9.0 ± 0.7 г/т, а в золах – 38 ± 2 и 55 ± 6 г/т соответственно. Принимая кларк Pb в осадочных породах равным 12 г/т [68], получаем зольный КК свинца (коэффициент углефилльности) $47/12 = 3.9$. Таким образом, свинец является углефилльным элементом.

2. Имеются целые угольные бассейны, обогащенные Pb в 2–3 раза, и отдельные месторождения – на целый порядок против кларка. Таковы некоторые бассейны и месторождения России, Украины, Грузии, Узбекистана, Восточной Германии, Чехии, Польши, Англии, Канады и США.

3. В углях с околоскларковыми содержаниями Pb заметно участие формы $Pb_{орг}$, доля которой может быть соизмерима с долей $Pb_{мин}$. В углях с повышенным содержанием его носителем становится форма $Pb_{мин}$, а в ее составе – $Pb_{сульф}$, т. е. свинец в составе пирита, галенита и клаусталита. Вследствие этого из углей с высокими содержаниями Pb можно легко получать высокособогащенные отходы обогащения, в которых содержания Pb достигают рудных значений 1–2 %.

Современное соотношение форм $Pb_{орг}$ и $Pb_{мин}$ в углях обычно не отражает их первичного соотношения, так как значительная часть первоначальной формы $Pb_{орг}$, образованная при торфонакоплении, должна трансформироваться в диагенезе в форму $Pb_{сульф}$, при появлении в среде H_2S . Реальность образования формы $Pb_{орг}$ доказана экспериментально; промоделирован и процесс трансформации $Pb_{орг} \Rightarrow Pb_{сульф}$.

4. Накопление Pb в углях могло происходить в результате син- и эпигенетических процессов. При поступлении Pb в углеобразующие торфяники (вулканические эксгаляции, эрозия сульфидных месторождений, ореольные воды) могли формироваться сингенетические накопления Pb, характеризующие обширные площади – например, угли Подмосковского бассейна.

Признаками сингенетичности могут быть также: а) в широком смысле стратиформность обогащений (стратиграфический контроль минерализации); б) особенности изотопного состава Pb; в) консервация в Pb-содержащих сульфидных конкрециях реликтов ОВ ранних стадий углефикации.

Свидетельствами эпигенеза могут быть признаки, альтернативные перечисленным, в том числе: а) структурный контроль минерализации, ее жильная форма, связь с проницаемостью вмещающих пород; б) локальность и неравномерность оруденения, в) характерный «гидротермальный» парагенезис элементов-спутников Pb. Во всяком случае, систематическое обогащение свинцом каменных углей по сравнению с бурыми – сильный довод в пользу эпигенеза, так как каменные угли чаще подвергались воздействию наложенных гидротермальных процессов.

5. При сжигании углей свинец чаще всего сильно накапливается в уловленном зольном уносе, а золошлаки соответственно обедняются свинцом.

Поскольку в России при сжигании некоторых углей вполне возможно получение уносов с содержаниями Pb, удовлетворяющие нормативу для попутного извлечения (240 г/т угля и 1200 г/т золы), такие угли могут представить промышленный интерес.

6. Вместе с тем значительная часть свинца выбрасывается в атмосферу (не менее 30 %, а по некоторым оценкам значительно больше, свыше 50 %). Однако соотношение твердофазной и газовой эмиссии свинца остается неясным, и требуются дальнейшие исследования. Поэтому изучение Pb в углях имеет важное практическое значение, так как сжигание углей, содержащих Pb всего в 3–4 раза больше кларка каменных углей, уже представляет потенциальную опасность для окружающей среды при сжигании их без предварительного обогащения по сере и золе.

Некоторые новые данные

За период подготовки и публикации очерка «Свинец» [328, с. 369] в нашем распоряжении оказалась дополнительная информация о содержании и форме нахождения Pb:

На германий-угольном Павловском месторождении Приморья [253, с. 64];

В товарных энергетических лигнитах Болгарии [794]; в молодых лигнитах Греции [695, 699, р. 264–266]; в золах китайского бурого угля [560, р. 27]; в китайских каменных углях [414–417, 557, р. 45; 832, 834, р. 55–56] и в пиритах из китайских углей [558]; в карбоновых углях Кентукки и Индианы [644, 652].

Появилась и дополнительная экологическая информация: о поведении свинца при коксовании польских углей [831, р. 1286] и распределении свинца в золах фракций коксовых углей [424]; о выщелачивании свинца из уносов ТЭС Болгарии [794]; об атмосферной эмиссии свинца при сжигании углей на ТЭС Европы [401] и США [540, р. 129]; о поведении свинца при сжигании на ТЭС углей Испании [791, р. 1567, 1574] и Бразилии [703, р. 5]; о твердофазной эмиссии свинца при сжигании китайского бурого угля [560, р. 27].

5.9. ВИСМУТ

Висмут был открыт в бельгийских углях в 1896 г. [583]. В дальнейшем В.И. Вернадский [50] обращал внимание на находки висмута в продуктах подземных пожаров французских каменных углей и высказывал мнение о возможности вхождения Bi в сидериты из углей. Вследствие летучести Bi, он образует мощные концентрации в зольных уносах, где и был зафиксирован в 1927 г. [719]. В бойлерных отложениях от сжигания австралийских углей был обнаружен Bi до 2000 г/т [380].

Наиболее современной сводкой по геохимии Bi в углях является очерк в недавней монографии [328, с. 398]. Ниже даны краткие выводы, с учетом некоторых новых оценок.

1. Средние содержания висмута в бурых и каменных углях составляют 0.84 ± 0.09 и 1.1 ± 0.1 г/т, а в золах – 4.3 ± 0.8 и 7.5 ± 0.4 г/т соответственно. Принимая кларк Bi в осадочных породах равным 0.26 г/т [68], получаем зольный КК висмута (коэффициент углефилльности) $5.9/0.26 = 23$. Таким образом, на уровне мировых угольных кларков Bi неожиданно аттестуется как чрезвычайно углефилльный элемент – более углефилльный, нежели герма-

ний и ртуть?! Этот результат представляется нам непонятным и сомнительным. Либо зольный кларк висмута сильно завышен, либо оценка кларка висмута в осадочных породах должна быть увеличена.

2. Токсичность и доказанная твердофазная атмосферная эмиссия висмута при сжигании углей на ТЭС заслуживают внимания и дальнейшего серьезного изучения.

Некоторые новые данные

За период подготовки и публикации очерка «Висмут» [328, с. 398], в нашем распоряжении появились дополнительные данные о содержании и форме нахождения Bi в греческих торфах [584, р. 1479], на германский-угольном Павловском месторождении в Приморье [253, с. 64] и в углях Китая [557, р. 45], а также о поведении висмута при сжигании на ТЭС углей Бразилии [703, р. 5].

Глава 6

НЕМЕТАЛЛЫ-СУЛЬФОФИЛЫ: As*, Sb*, Se*¹, Te

6.1. МЫШЬЯК

Два свойства делают мышьяк «элементом № 2» (после ртути) в экогеохимии углей: высокий угольный кларк и токсичность. Поэтому к мышьяку (как и ко ртути) приковано в настоящее время основное внимание специалистов, занятых изучением геохимии и процессов промышленного использования углей.

Интерес к теме «Мышьяк в окружающей среде» возник в Европе намного раньше, чем As был обнаружен в углях. Дело в том, что эта, казалось бы, сугубо научная тема привлекла к себе внимание общества в XIX в. – в связи с громкими судебными процессами об отравлении мышьяком.

Еще в 1836 г. Джеймс Марш, химик Королевского британского арсенала, открыл чувствительную реакцию на As: получение AsH_3 из подкисленного раствора путем добавления металлического Zn, с последующим сжиганием AsH_3 . Уже ничтожное количество получившегося элементарного As (0.005 мг) было заметно в виде налета на стенке стеклянной трубки аппарата Марша.

Однако первоначальный энтузиазм судебных медиков сменился озабоченностью, когда выяснилось, что аппарат Марша показывает As и там, где его никто не ожидал: в самих реактивах (цинке и серной кислоте), в костях и мягких тканях людей, и особенно в волосах; в кладбищенских почвах (нередко в больших концентрациях, нежели в эксгумированных трупах!); в пахотном слое полей, где высевали пшеницу, обработанную мышьяковистым ангидридом. После 1842 г., когда Гуго Райнш изобрел новый метод определения As путем его восстановления из кипящего солянокислого раствора на медной проволоке, имели место трагические ошибки крупных судебных медиков, не знавших, что As содержится в реактивах – и в медной проволоке, и в H_2S , употреблявшемся в анализе. В общем, «в этом мире ... казалось, повсюду был мышьяк» [269, с. 314].

Широкое распространение As побуждало искать его источники, заражающие окружающую среду. Самая первая публикация (1841 г.) об As в углях, по-видимому, принадлежит французу М. Добре; в дальнейшем эта работа часто цитировалась. В двух образцах французских каменных углей он нашел 169 и 415 г/т As, в трех лигнитах 37, 793 и 2090 г/т, в угле Саарского бассейна 30 г/т, в английском угле из Ньюкасла – следы As [420]. После того, как стало ясным, что уголь может служить источником As, стали чаще публиковать анализы на As самих углей и продуктов их переработки. В частности As был обнаружен в коксе в концентрации до 110 г/т [746].

¹ Звездочкой отмечены элементы, рассмотренные в монографии «Токсичные элементы-примеси в углях» [328].

Особую известность приобрела работа А. Байе и А. Слосса (1919 г.) по выяснению причин заболевания скота в некоторых районах Англии и Бельгии. Оказалось, что вся растительность в окрестностях предприятий, сжигающих уголь, была заражена мышьяком. Был сделан важный вывод о том, что главным носителем As в углях является пирит [354].

В 1933 г. Дж. Данн и Х. Блоксэм собрали пыль с городских зданий Лидса в Англии и нашли в ней As 30–230 г/т [438]. В. Гольдшмидт повторил эту работу в Гамбурге, где атмосферная пыль содержала в среднем еще больше мышьяка – 70–130 г/т. В золе силезских каменных углей содержалось 0.05–0.01 %, в золе малозольного угля из Ньюкасла в Англии – 0.8 % As_2O_5 . Мышьяк был найден в петрографических компонентах силезских углей – дюрене и витро-кларене, а также в золе подстилки букового леса (до 0.05 %), что указывало на возможность накопления в углях As еще при жизни растений [508].

Наиболее современный обзор по геохимии мышьяка в углях дан в нашей англоязычной статье [827], в соответствующей главе недавней монографии [328], а также в отчете по гранту УрО РАН [323]. Ниже даны основные выводы.

1. Средние содержания мышьяка в бурых и каменных углях составляют 7.6 ± 1.3 и 9.0 ± 0.7 г/т, а в золах – 48 ± 7 и 46 ± 5 г/т соответственно. Принимая кларк As в осадочных породах равным 7.6 г/т [68], получаем зольный КК мышьяка (коэффициент углефилльности) $47/7.6 = 6.2$. Таким образом, мышьяк является высокоуглефильным элементом.

2. Имеются сильные региональные вариации содержаний As в углях, обусловленные геологической спецификой отдельных бассейнов. Например, каменные угли некоторых районов Донбасса, Восточной Германии, Чехии и ЮВ Китая весьма богаты мышьяком, угли Южной Африки или Австралии – очень бедны. Чаще всего обогащены мышьяком те бассейны или месторождения, в которых проявились процессы либо эпигенетической гидротермальной сульфидной минерализации, либо субсинхронного торфонакопления вулканизма.

3. В общем существует корреляция между уровнем содержания As и его преобладающей формой нахождения в углях. Обычно при высоких содержаниях As доминирует сульфидная форма $As_{\text{сульф}}$ (пирит и реже другие сульфиды), а при низких – $As_{\text{орг}}$. Доля терригенного As в составе силикатов обычно невелика, и вовсе проблематичен вклад генетической фракции $As_{\text{био}}$. При этом, как в органической, так и в минеральных фазах угля As может содержаться не только в химически связанной форме, но и в сорбированной форме арсенат-иона. Кажется, что глинистое вещество угля является лучшим сорбентом арсената, нежели ОВ, но имеются данные об уменьшении арсенатной формы по мере угольного метаморфизма – с минимумом в коксовых углях. Преобладающая форма связи As ($As_{\text{сульф}}$ или $As_{\text{орг}}$) обуславливает характер распределения As по плотностным фракциям и его связи с зольностью углей.

4. Несмотря на несомненные свидетельства существования в углях формы $As_{\text{орг}}$, конкретной информации о ее химической природе нет. Во всяком случае, существование хелатов As кажется маловероятным, поскольку As в зоне гипергенеза существует в анионной форме арсенита или арсената. Не исключено, что как и другие анионогенные элементы-примеси (такие, как

фосфор или бор), мышьяк связывается не столько с самим ОВ, сколько с зоообразующими компонентами сорбционной золы – такими как Са или Fe.

5. Существует по меньшей мере четыре генотипа аномалий мышьяка в углях – два сингенетических и два эпигенетических: болгарский и турецкий, дакотский и китайский.

Болгарский тип характеризуется влиянием на углеобразующие торфяники ореольных вод сульфидных месторождений. Накопления мышьяка *турецкого типа* возникали вследствие воздействия на торфяники (или молодые бурые угли) субсинхронного вулканизма – в форме вулканического пепла, эксгалиций или металлоносных гидротерм.

Для *китайского типа* характерно воздействие на каменные угли или антрациты син- или эпиметаморфических металлоносных гидротерм, которые могут формировать телетермальные месторождения в угленосной толще, в частности золоторудные месторождения карлинского типа с характерной ассоциацией элементов Au–As–Sb–Tl. Наконец, *дакотский тип* концентраций мышьяка (по существу тесно связанный с турецким) возникает при гипергенезе таких угленосных толщ, которые содержат много кислых туфов, обогащенных As, Mo, U и некоторыми другими элементами-примесями. Накопления мышьяка происходят за счет инфильтрации в угли кислородных грунтовых вод, которые одновременно вызывают и глубокое окисление углей. Очевидно, что этот тип совпадает с дакотским типом концентраций урана [329].

6. При сжигании энергетических углей в топках ТЭС большая часть мышьяка испаряется и переходит в газовую фазу. Туда в первую очередь уходит мышьяк в составе органического вещества и сульфидов, тогда как силикатный мышьяк в основном задерживается в шлаке. Из газовой фазы большая часть валового мышьяка (от 70 до 90 %) конденсируется на частицах зольного уноса, особенно обогащая его тонкие фракции, а остальное выбрасывается в атмосферу – в основном с «проскоком» – тончайшими частицами зольного уноса, не задержанными на электрофильтрах.

При околоскладовых содержаниях As в углях эта эмиссия не особенно опасна, но подлинную экологическую проблему представляет заражение мышьяком не столько атмосферного воздуха, сколько природных вод и почв в окрестностях громадных золоотвалов мощных ТЭС, потребляющих ежегодно миллионы тонн угля. Значительная часть мышьяка легко выщелачивается из складированных уносов как нейтральными, так и особенно подкисленными водами. Именно этот мышьяк и представляет главную опасность для здоровья людей и домашнего скота. Кроме того, мышьяк является технологически вредным элементом – как при сжигании энергетических углей (вследствие коррозии стальных труб), так и в процессах конверсии углей в жидкое топливо и при каталитической газоочистке (вследствие отравления им катализаторов).

7. В этой связи понятно, что изучение геохимии As в углях имеет весьма важное значение.

Некоторые новые данные

После подготовки и опубликования очерка «Мышьяк» в нашем распоряжении появилось несколько дополнительных работ о содержаниях и форме нахождения As в молодых бурых углях Западной Сибири [299, с. 672], на Средне-Бикинском палеогеновом германий-угольном прояв-

лении Приморья [245, с. 477], в углях Турции [588], Китая [557, р. 45] и в пиритах из верхнепалеозойских каменных углей Taozao в китайской провинции Shandong [558].

6.2. СУРЬМА

Первое упоминание о сурьме в углях встречается еще в 1851 г. в работе М. Добре [420]. Вследствие низкого кларка и длительного отсутствия надежных методов анализа, изученность Sb в углях все еще остается весьма низкой.

Наиболее современный очерк геохимии сурьмы в углях дан в недавней монографии [328, с. 465]. Ниже приведены краткие выводы.

1. Средние содержания сурьмы в бурых и каменных углях составляют 0.84 ± 0.09 и 1.00 ± 0.9 г/т, а в золах – 5.0 ± 0.4 и 7.5 ± 0.6 г/т соответственно. Принимая кларк Sb в осадочных породах равным 1.2 г/т [68], получаем зольный КК сурьмы (коэффициент углефилльности) $6.3/1.2 = 5.3$. Таким образом, сурьма является высокоуглефильным элементом.

Согласно новой оценке [245], угли представляют промышленный интерес как сурьмяные руды только при содержании Sb не ниже 1000 г/т золы, т. е. в 200 раз выше ее зольного кларка.

2. Формы нахождения сурьмы в углях изучены еще слабо, но по имеющимся данным можно думать, что доли возможных форм (сульфидной, органической и силикатной) примерно соизмеримы. В сульфидной форме важная роль может принадлежать микроминеральной разновидности, не вскрываемой при стандартном дроблении угля. В германиеносных углях российского Приморья В.В. Серединым установлено доминирование органической формы [241].

3. Накопления сурьмы в углях могут иметь как сингенетическую (вулканогенно-осадочную) природу, так и эпигенетическую – гидротермальную.

4. Вследствие токсичности и летучести сурьмы, необходимо дальнейшее изучение ее геохимии и поведения при сжигании углей.

Некоторые новые данные

После подготовки и опубликования очерка «Сурьма» [328, с. 465], в нашем распоряжении оказалась дополнительная информация о содержании и формах нахождения Sb: в металлоносных бурых углях Приморья [245, с. 505–506]; в молодых лигнитах Греции [695; 699, р. 264–266] и Турции [588], в углях Китая [557, р. 45; 832; 834, р. 55–56] и в пиритах из верхнепалеозойских каменных углей Taozao в китайской провинции Shandong [558]; в пиритах из месторождения Варриор в Алабаме [429]; в карбоновых углях Кентукки и Индианы [644, 652].

Например, по данным И.Г. Шаровой и В.В. Середина, аномальные содержания сурьмы отмечены в целом ряде металлоносных буроугольных проявлений и месторождений Приморья: Нижне-Бикинском (до 530 г/т, участок Федосьевский), Раковском (до 610 г/т), Шкотовском (до 1000 г/т), Павловском (до 1770 г/т, участок «Спецугли») [241] и Ванчинском (до 1829 г/т угля и 1.18 % в золе). Резко обогащены сурьмой песчаники и алевролиты в околоугольных породах на Шкотовском германий-угольном месторождении, в которых содержание Sb может превышать 1 % [245, с. 505–506].

Появилась и дополнительная экологическая информация: термодинамическое моделирование поведения сурьмы при сжигании угля [833];

о поведении сурьмы при сжигании на ТЭС углей Испании [791, р. 1567, 1574], и Бразилии [703, р. 5]; о выщелачивании сурьмы из уносов от лабораторного сжигания углей США [736]; о годовой атмосферной эмиссии сурьмы при сжигании углей Западной Европы, США и Канады [681], а также – отдельно для США [540, р. 129].

6.3. СЕЛЕН

Селен был обнаружен в бельгийских углях в 1896 г. [583]. В дальнейшем Гольдшмидт и Хефтер нашли Se в антраците из Йоркшира [507], а Гольдшмидт и Штрок выяснили, что наиболее богаты селеном угли с высоким содержанием пирита; в самом пирите было определено 8 г/т Se [512]. В 1950–1960 гг. селеном заинтересовались в связи с изучением гидрогенных месторождений урана, часть которых локализована в углях. Так, «благодаря урану», гипергенная геохимия селена оказалась хорошо изученной, хотя данных о его содержаниях в углях все еще слишком мало вследствие аналитических трудностей. Только в последние годы, в связи с массовым применением метода ИНАА, в литературу хлынул поток новых определений содержания Se в углях.

Наиболее современный очерк геохимии селена в углях дан в недавней монографии [328] и в отдельной брошюре по гранту УрО РАН [326]. Ниже приведены основные выводы.

1. Кларк Se составляет 1.0 ± 0.15 и 1.6 ± 0.1 г/т угля, 7.6 ± 0.6 и 10.0 ± 0.7 г/т золы для бурых и каменных углей соответственно. При среднем содержании в золе 8.8 г/т и в осадочных породах – 0.27 г/т [68], Se аттестуется как наиболее углефильный элемент (зольный КК ~ 18).

2. Селен в углях может содержаться в нескольких формах – $Se_{\text{сульф}}$, $Se_{\text{сел}}$, $Se_{\text{орг}}$ (включая Se^0), а в окисленных углях – и в форме водорастворимого и обменного селенат-иона. Сульфидная форма представлена изоморфным селеном в составе пирита и некоторых менее распространенных сульфидов, селенидная – клаусталитом $PbSe$. «Органический» селен может быть представлен как селенорганическими соединениями (ближе не изученными), так и дисперсно-распыленным в ОВ самородным селеном Se^0 . Последнее лишний раз показывает необходимость проведения грани между виртуальными (генетическими) фракциями НОВ углей и модальными минеральными формами.

3. Среди селеноносных углей, в которых его содержания на порядок и больше превышают кларковое, можно выделить два типа накопления Se, условно обозначив их как «восстановительный» и «окислительный».

В первом Se обогащает высокосернистые угли, концентрируясь в сульфидных фазах. В основном эти концентрации сингенетические, и лишь при обилии поздних гидротермальных сульфидов Fe, Cu, As, Pb могут быть эпигенетическими.

Во втором типе накопления Se обогащает угли в зонах пластового окисления, которые находятся (или находились ранее!) в местностях с аридным климатом и с высокими содержаниями Se в водах. Селен концентрируется на угле как на восстановительном и сорбционном барьере, вероятно, в основном в форме элементарного Se^0 в составе окисленного угольного ОВ и отчасти пирита. Для этого типа характерно развитие окислительной зональности и тесный парагенезис Se с U, Fe, Mo, V, Pb. Эти концентрации в основном эпигенетические.

4. Изучение Se в углях имеет немаловажное практическое значение. Угли могут рассматриваться и как сырьевой источник Se с огромными геологическими запасами, и как источник загрязнения селеном окружающей среды (хотя вклад угольного Se в биологический круговорот Se пока еще скромный). Есть предварительные данные о том, что обогащение высокосернистых углей, сильно понижающее содержания в концентрате серы, менее эффективно для селена (ввиду большего вклада формы Se_{org}).

5. Изученность селена в углях явно недостаточна, и требуются дальнейшие углубленные исследования с упором на выявление форм нахождения Se в углях.

6.4. ТЕЛЛУР

Как правильно заметил Д. Свейн в своей сводке [768, p. 156], о теллуре в углях практически ничего не известно по двум причинам: а) трудности определения на ожидаемом уровне < 1 г/т, б) потери Te при озолении.

6.4.1. ОСОБЕННОСТЬ ГЕОХИМИИ ТЕЛЛУРА

Как отмечает Ю.П. Трошин, теллур, будучи геохимическим гомологом серы и селена, все же заметно отличается от них по своим свойствам: *«Химические связи теллура с золотом, серебром, металлами-халькофилами в соединениях имеют металлический характер, в то время как связь серы и селена ковалентная»* [272, с. 355]. О поведении Te в зоне гипергенеза известно очень немного. В азотных гидротермах находили до 0.027 мг/кг Te [18].

6.4.2. ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА УГОЛЬНОГО КЛАРКА

По сравнению с селеном, Te имеет кларк в осадочных породах в 60 раз более низкий, при этом он отличается меньшей подвижностью и биофильностью. Поэтому есть основание думать, что углефильность Te ниже, чем углефильность Se, а отношение Te/Se в углях должно быть ниже кларкового.

Согласно оценке В. Боушки и И. Пешека [374, p. 222], кларк Te (среднее геометрическое по 11 анализам) для бурых углей мира составляет 58 г/т (?). Поскольку невозможность этой цифры очевидна, то скорее всего, это ppb, а не ppm, т. е. приведенную цифру следует читать как 0.058 г/т.

Для углей США публиковались содержания Te 0.1–1.0 г/т [597] и среднее содержание 0.80 г/т [402]. С помощью комбинированной техники SEM + EDS Р. Финкельман обнаружил в препаратах угля из пласта Верхний Фрипорт микронную частицу теллурида золота, вероятно, терригенную [471, p. 215]. По 35 анализам образцов из четырех скважин среднее содержание Te в пермских каменных углях Австралии составляет 0.1 г/т при вариациях от предела обнаружения до 1.1 г/т [802].

Статистическая обработка анализов 24 проб типовых углей, представляющих основные бассейны Великобритании, показала, что теллур, по-видимому, находится в «косвенной» (indirect) связи с угольным ОВ, присутствуя в составе порового флюида [757]. Этот вывод следует признать весьма неожиданным.

В скв. С-1, пройденной по неогеновым отложениям в рифтогенной Тункинской впадине (у южного конца оз. Байкал), в интервале 961.5–996.0 м встречены бурые угли и углистые глины. По шести ана-

лизам содержание Те составляет 0.004–0.021, в среднем 0.008 г/т (и 0.077 г/т золы). Слабая негативная корреляция $\text{Te}-\text{C}_{\text{орг}}$ ($r = -0.46$ по 29 пробам углеродистых пород) указывает, по мнению Ю.П. Трошина, на связь Те с глинистым веществом, а также возможность присутствия его в собственных минеральных фазах [272].

По данным 20 анализов ближе не охарактеризованных китайских углей, фоновые содержания Те находятся в интервале от 0.0001 до 0.02 г/т при среднем арифметическом 0.003 г/т [557, р. 45].

Эти цифры согласуются с российскими, но значительно ниже приведенных выше данных по США и Австралии.

В карбоновом угле пласта Dean, ЮВ Кентукки, опробованном на мощность 112.5 см шестью секциями (отвечающими петрографическим пачкам) содержится Те в среднем 0.52 г/т золы. Наибольшее содержание отмечено в прикровлевой высокосернистой пачке мощностью 17.1 см, несущей Те 0.61 г/т золы [644].

В золе карбонового пласта каменного угля Danville Coal Member (Индиана), опробованного четырьмя секциями (отвечающими петрографическим пачкам) на полную мощность 148 см, при средневзвешенном содержании Те 0.39 г/т, максимальное содержание (0.59 г/т) зафиксировано в средней, самой малозольной пачке (43–103 см от кровли, $A^d = 6.26\%$) [652]. Характерно, что и в золе легкой фракции ($d \sim 1.55 \text{ г/см}^3$), выделенной из угля этой пачки, содержание Те максимально – 0.66 г/т. Эти данные подчеркивают доминирование сорбционной фракции Те, вероятно, в форме $\text{Te}_{\text{орг}}$. Такое предположение подтверждается аналогичным распределением явно сорбционного кальция – в золе данной пачки максимально содержание CaO – 6.30 %.

Итак, данных о геохимии Те в углях пока что практически нет, их еще предстоит добыть и проинтерпретировать. *По совокупности же имеющихся данных мы заключаем, что угольный кларк теллура, по-видимому, лежит в интервале 0.01–0.05 г/т.*

Согласно российскому нормативу 1996 г., в качестве «минимального содержания, определяющего возможную промышленную значимость товарных энергетических углей», принято содержание Те 1 г/т угля и 5 г/т золы [89, с. 14]. Очень может быть, что углей с таким содержанием теллура не существует.

6.4.3. ПОВЕДЕНИЕ Те ПРИ СЖИГАНИИ УГЛЕЙ

С использованием новейшей (1998) программы GIMINI (Gibbs Energy Minimizer) с приложенной к ней базой данных COACH (Computer Aided Chemistry) провели моделирование поведения теллура в мультикомпонентной системе при восстановительных и окислительных условиях (избыток дутьевого воздуха $\alpha = 0.6$ и 1.2). Исходные данные включали 54 химических элемента и 3200 их соединений. Особенностью этого исследования было то, что впервые учтено возможное взаимодействие Те с присутствующими в дымовых газах золообразующими элементами, с малыми элементами (в том числе с галогенами) и элементами-примесями. Содержания последних были соизмеримы с содержанием теллура, т. е. принимались на уровне первых г/т [821].

В окислительных условиях при низких температурах (меньше 677 °C) доминируют твердый теллулат церия $\text{Ce}_2(\text{TeO}_3)_4$ (< 327 °C) и оксид TeO_2 (~ 427 °C). При $T > 427$ °C теллур испаряется и появляются газообразные TeJ_2 (427–527), Te_2O_4 (~ 527), TeO_2 (477–1427), TeO (> 927), Te^0 (> 1327 °C).

В восстановительных условиях все соединения теллура газообразные. При низких температурах (меньше 527 °С) – TeJ_2 , при более высоких – PbTe (527–927), Te^0 (> 927) и небольшие количества H_2Te , GeTe (927–1027).

Пока имеется слишком мало данных, чтобы судить, в какой мере эти термодинамические оценки согласуются с реальностью.

В зольных уносах американских ТЭС находили до 0.2 г/т Te [625]. Если усреднить данные о содержаниях Te в зольных отходах сжигания карбонового угля Danville Coal Member (Индиана) по двум энергоблокам ТЭС [652], то получим следующую картину, г/т:

1.0 (зола исходного угля) \Rightarrow 0.4 (золошлаки) \Rightarrow 0.8 (уносы).

В данном случае Te , по-видимому, не фракционируется в зольных отходах (учитывая ошибки анализа и неточности других оценок, заключение о частичной эмиссии Te было бы рискованным).

Если усреднить данные о содержаниях Te в зольных отходах сжигания карбонового угля пласта Dean, ЮВ Кентукки [644], то получим следующую картину (г/т):

1.4 (зола исходного угля) \Rightarrow < 0.1 (золошлаки) \Rightarrow 0.14 (экономайзер) \Rightarrow 0.36 (уносы, уловленные в двухрядной серии из 8 механических сепараторов) \Rightarrow 1.73 (уносы, уловленные в трехрядной серии из 6 электрофильтров).

Налицо отгонка Te из высокотемпературных зол (1600–1400 и около 335 °С) и конденсация его в уносах по мере снижения температуры (235–203 °С и < 150 °С).

Как и селен, теллур принадлежит к токсичным элементам. Среднесуточная ПДК для Te в воздухе составляет по советскому ГОСТу (1976 г.) $5 \cdot 10^{-4}$ мг/м³, а разовая – 0.01 мг/м³. Согласно российскому Справочнику [23], устанавливается ПДК теллура в воде, равная 0.01 мг/л. Другие ПДК для Te и его соединений (TeO_2 , TeCl_2) также составляют 0.01 мг/л [302, с. 198]. Судя по этим данным, теллур в углях никакой опасности не представляет.

6.4.4. КРАТКИЕ ВЫВОДЫ

1. Геохимия теллура в углях пока еще не создана из-за скудости аналитических данных. Предварительные оценки показывают, что угольный кларк теллура составляет 0.01–0.05 г/т, а углефильность ниже, чем селена.

2. Ввиду низких содержаний в углях, теллур не представляет промышленного интереса для попутного извлечения. Не приходится опасаться и токсичности его соединений, образующихся при сжигании углей на ТЭС.

7.1. ХРОМ

Первое упоминание о присутствии Cr в золе торфа из Северной Каролины (США) датируется 1899 г. [353]. В 1905 г. хром определили в японских углях [663], и тогда же он был обнаружен (вместе с ванадием) в зольных уносах бельгийских углей [583].

В 1936 г. в статье В.А. Зильберминца и П.Л. Безрукова впервые были опубликованы цифры весьма высоких содержаний Cr в угольных включениях из юрских отложений Южного Урала, достигавшие 1.83 % на золу и 0.1 % на уголь [92]. Только спустя 12 лет аналогичные данные были получены Ф. Рейнольдсом, изучавшим угольные включения в угленосной толще английского карбона в кровле угольных пластов или же в партингах. Содержание Cr в золе легкой фракции из включения в кровле пласта Брокуэлл Сим, составляющее 2.51 %, можно рассматривать как «мировой рекорд» – это, по-видимому, самое высокое из когда-либо опубликованных, содержание Cr в золе угля. Высокая концентрация Cr в углефицированной древесине, лишенной терригенной золы, свидетельствовала о форме Cr_{орг} [724].

Наиболее современный очерк геохимии хрома в углях опубликован в недавней монографии [328, с. 510]. Ниже приведены основные выводы.

1. Кларк Cr составляет 15 ± 1 и 17 ± 1 г/т угля, 82 ± 5 и 120 ± 5 г/т золы для бурых и каменных углей соответственно. Принимая кларк Cr в осадочных породах равным 58 г/т [68], получаем зольный КК хрома (коэффициент углефилльности) $100/58 = 1.7$. Таким образом, хром является умеренно углефильным элементом.

2. Кларковое распределение Cr в углях отчетливо бимодально, что отражает контраст между хромоносностью главных типов горных пород, т. е. обусловлено составом терригенной золы углей. Это ведет к сильным колебаниям содержаний Cr в отдельных свитах и даже угольных пластах и поэтому в принципе могло бы использоваться для целей корреляции последних.

3. Повышенные концентрации Cr характерны для угольных включений. По-видимому, они характерны только для включений, сложенных преимущественно тканями коры. Механизм обогащений, вероятно, сходен с таковым для ванадия.

4. Для хрома характерно разнообразие форм нахождения в угле, в числе которых бесспорно имеются и аутигенные: органическая, иллитная и даже сульфидная. Механизм концентрации хрома в аутигенной иллитной форме

¹ Звездочкой отмечены элементы, рассмотренные в монографии «Токсичные элементы-примеси в углях» [328].

неясен, но может быть сходен с аналогичным механизмом типичных элементов-гидролизатов, таких как галлий.

5. Изучение геохимии Cr в углях имеет прикладную ценность, так как он является токсичным элементом. Хотя атмосферная эмиссия хрома невелика и не представляет особой опасности для окружающей среды, необходимо изучать возможность выщелачивания хрома из золоотвалов, поскольку в раствор переходит наиболее опасная хроматная форма – Cr(VI).

Некоторые новые данные

После подготовки и опубликования очерка «Хром» [328, с. 510] в нашем распоряжении оказалась дополнительная информация о содержаниях и формах нахождения Cr:

в канадских [394] торфах;

в молодых бурых углях Западной Сибири [299, с. 672]; на Жиганском [245] и Кангаласском [264] месторождениях Ленского бассейна; в верхнеюрских каменных углях Южного Забайкалья и Северной Монголии [179]; в молодых лигнитах Греции [695; 699, р. 264–266]; в углях Китая [417, 557, р. 45; 832, 834, р. 55–56] и в пиритах из верхнепалеозойских каменных углей Taozao в китайской провинции Shandong [558]; в пермских углях месторождения Highveld в ЮАР [797]; в канадских юрских суббитуминозных углях месторождения Division Mountain (Юкон) [356, р. 30], и в верхнемеловых углях Buttle River в центральной Альберте [489, р. 499]; в карбоновых углях Кентукки и Индианы [644, 652].

Появилась и дополнительная экологическая информация:

о поведении хрома при сжигании на ТЭС углей Испании [791, р. 1567, 1574] и Бразилии [703, р. 5] и при коксовании польских углей [831, р. 1286], а также о распределении хрома в золах фракций коксовых углей [424]; о распределении хрома в уносах от сжигания бурых углей Китая [560, р. 31] и Австралии [351]; о выщелачивании хрома из уносов ТЭС Болгарии [794]; о годовой атмосферной эмиссии хрома при сжигании углей Западной Европы, США и Канады [681], а также – отдельно для США [540, р. 129]; об эмиссии хрома при сжигании на ТЭС китайского бурого угля [560, р. 31].

7.2. МАРГАНЕЦ

Трудно с уверенностью указать первооткрывателя Mn в углях. В 1887 г. Енш, по-видимому, впервые определил содержание марганца в золе угля Верхнесилезского бассейна (тогдашней Австрийской империи): 0.164 % MnO [579], или 0.126 % в пересчете на Mn. В дальнейшем присутствие Mn неоднократно отмечали в аутигенных карбонатах (кальцитах, сидеритах, анкеритах) из угольных пластов, например, в английских углях [411, 749].

Наиболее современный очерк геохимии марганца в углях дан в недавней монографии [328, с. 531]. Ниже приведены основные выводы.

1. Кларк Mn составляет 100 ± 6 и 71 ± 5 г/т угля, 550 ± 30 и 430 ± 30 г/т золы для бурых и каменных углей соответственно. Принимая кларк Mn в осадочных породах равным 830 г/т [68], получаем зольный КК марганца (коэффициент углефилльности) $590/830 = 0.6$. Таким образом, марганец является неуглефильным элементом.

2. Тем не менее кларковое распределение Mn, как и хрома, отличается большой контрастностью: имеются угли, как сильно обедненные им (в 5–10 раз против кларка), так и сильно обогащенные. Во многих углях содержания Mn непосредственно коррелируются с содержаниями его во вмещающих породах. Поэтому обычно обеднены марганцем угли платформенных угленосных толщ, сложенных кварцевыми песками и каолинитовыми глинами, и обогащены – угли молассовых толщ в предгорных прогибах и межгорных впадинах.

3. Несмотря на низкую углефилльность марганца, в углях могут присутствовать все виртуальные (генетические) фракции марганца: $Mn_{\text{био}}$, $Mn_{\text{сорб}}$, $Mn_{\text{конкр}}$, $Mn_{\text{тер}}$ (и реже эпигенетическая фракция $Mn_{\text{инф}}$) модальных формах Mn-содержащих гуматов, карбонатов, сульфидов и силикатов. В углях, где марганец неуглефиллен, преобладает доля фракции $Mn_{\text{тер}}$, в углях, где он углефиллен, доминируют аутигенные формы марганца: $Mn_{\text{орг}}$ и продукты ее диагенетической трансформации – $Mn_{\text{карб}}$ и (или) $Mn_{\text{пир}}$.

4. Соответственно можно выделить два типа сингенетического накопления Mn в углях: а) с относительным обогащением только угля, но не золы угля – марганец неуглефиллен и содержится в основном в марганценосной терригенной золе; б) с обогащением золы – марганец углефиллен и содержится также в сорбционной золе. Формирование второго типа требует присутствия Mn в торфяных водах, откуда он мог сорбироваться торфяным или буроугольным ОВ. Наиболее реальным источником Mn в торфяных водах был размыв Fe–Mn латеритных кор выветривания по основному субстрату. В этом случае накопление Mn в углях должно сопровождаться накоплением Fe, V, Cr и других элементов группы железа.

5. Условием образования формы $Mn_{\text{орг}}$ (и как следствие, обогащения марганцем золы угля по сравнению с вмещающими породами) было подщелачивание среды углеобразующих торфяников, обычно связанное с повышением их зольности (фашии проточных торфяников). Напротив, в очень кислых средах (топяные низинные или сфагновые верховые торфы) марганец не накапливался. Именно поэтому очень малозольные угли как правило весьма бедны марганцем.

6. Изменения pH в диагенезе, связанные с отжатию кислых торфяных вод в сторону кровли (или почвы) пластов, приводили к выносу марганца из центральной части пластов в сторону вмещающих пород. С этим в основном и связан феномен обеднения марганцем приконтактных пачек угольных пластов. Можно думать, что общим правилом в диагенезе торфяного пласта была миграция марганца в направлении ближайшего щелочного барьера. Такой процесс мог бы оказаться особенно эффективным при наличии карбонат-содержащих осадков в почве или кровле пласта, или при наличии карбонатов в партингах.

7. Если верить некоторым расчетам порогового (опасного) содержания Mn в углях – даже более низких, чем угольный кларк Mn (!), то при сжигании большинства углей этот порог превышает. Получается, что сжигание чуть ли не любого угля представляет экологическую опасность. Очевидно, что такие расчеты нуждаются в тщательной проверке. Гораздо правдоподобнее, что экологическую опасность представляет сжигание только марганценосных углей – со средними содержаниями Mn, на порядок превышающими угольный кларк.

Некоторые новые данные

После подготовки и опубликования очерка «Марганец» [328], в нашем распоряжении оказалась дополнительная информация о содержаниях и формах нахождения Mn:

в размерных фракциях польских коксовых углей [658]; в молодых лигнитах Греции [699, р. 264–266]; в китайских каменных углях [416, 417; 414; 557, р. 45; 834, р. 55–56] и в пиритах из верхнепалеозойских каменных углей Таоцао в китайской провинции Shandong [558]; в пермских углях месторождения Highveld в ЮАР [797]; в канадских углях: юрских суббитуминозных месторождения Division Mountain (Юкон) [356, р. 30] и в верхнемеловых суббитуминозных углях разреза Vesta Mine на месторождении Buttle River, в центральной Альберте [489].

Появилась и дополнительная экологическая информация:

о поведении марганца при сжигании на ТЭС углей Испании [791, р. 1567, 1574] и Бразилии [703, р. 12], а также о выщелачивании Mn из последних; о содержаниях марганца в уносах от сжигания австралийских бурых углей [351]; о распределении Mn при коксовании польских углей [831, р. 1286]; о выщелачивании Mn из болгарских энергетических углей и их уносов [794]; об атмосферной эмиссии Mn на ТЭС США [540, р. 129] и Китая [560, р. 31].

7.3. КОБАЛЬТ

О находках в углях сульфидов Co (линнеита, бравоита) сообщалось еще в XIX в. [427, 662], публикации о таких находках неоднократно появлялись и в дальнейшем [91, 361, 379, 481, 546, 627, 680, 766], причем в последние годы микроминералы группы линнеита диагностировали с помощью техники микрозонда [471, р. 148–149].

В 1936 г. В.А. Зильберминц и П.Л. Безруков определили в золе 11 образцов углефицированной древесины² со средней зольностью 5.6 % очень высокое содержание Co – в среднем 0.10 и максимально 0.21 %. Много Co (0.05 %) содержали также золы двух образцов южноуральских углей из пластов со средней зольностью 19.5 % [92].

В 1946 г. году Д.П. Малюга, выполнивший ряд анализов углей СССР и обобщивший немногочисленные тогда данные предшественников, впервые оценил средние содержания Co в углях: 2.5 г/т (1–150 г/т) [156]. С позиций даже 2004 г. эту оценку следует признать весьма удачной!

Наиболее современный очерк геохимии кобальта в углях дан в недавней монографии [328, с. 551]. Ниже приведены основные выводы.

1. Кларк Co составляет 4.2 ± 0.3 и 6.0 ± 0.2 г/т угля, 26 ± 1 и 37 ± 2 г/т золы для бурых и каменных углей соответственно. Принимая кларк Co в осадочных породах равным 14 г/т [68], получаем зольный КК кобальта (коэффициент углефилльности) $32/14 = 2.3$. Таким образом, кобальт является углефильным элементом, причем несколько более углефильным, чем никель.

Каменные угли заметны богаче кобальтом, нежели бурые, что может иметь два объяснения: а) обогащение в результате наложенных катагенетических процессов; б) изначальное обогащение палеозойской углеобразующей флоры (большинство каменных углей) по сравнению с мезо-кайнозой-

² Об этих цифрах см. подробнее в книге [319].

скими (большинство бурых углей). Выяснение этой альтернативы могло бы иметь значение для палеоэкологии.

2. С использованием прежних оценок кларков Co и Ni в осадочных породах $Co/Ni = 0.27$ получалось, что в углях отношение Co/Ni отчетливо сдвинуто в пользу кобальта (0.39 против 0.27). Однако с использованием новых кларков стратисферы [68] этой разницы уже не видно: 0.39 для углей и 0.38 для осадочных пород. Тем не менее, нередко наблюдаемая несколько большая углефильность Co объясняется: а) его большей биофильностью; б) большей прочностью гуматных соединений; в) большей сульфophilностью.

3. В углях имеются, нередко в соизмеримых количествах, формы $Co_{орг}$ и $Co_{мин}$. В составе первой присутствуют виртуальные сорбционная и биогенная фракции, в составе второй – терригенная (силикатная), конкреционная и инфильтрационная (сульфидные). В малозольных углях с околосларковыми содержаниями Co вклад его первично-растительной фракции $Co_{био}$ в составе $Co_{орг}$, вероятно, может быть существенным, а в малосернистых зольных углях следует ожидать доминирование силикатной формы $Co_{сил}$. В сернистых углях обычно доминирует вклад $Co_{сульф}$ в составе формы $Co_{мин}$. Непрочность гуматных соединений Co способствует диагенетическим фазовым трансформациям вида: $Co_{орг} \rightarrow Co_{сульф}$.

4. Известны угли, сильно обогащенные кобальтом (и/или никелем), иногда они образуют целые провинции. Таковы карбоновые каменные угли Германии, Польши, Чехии и некоторые бурые угли, например южноуральские. Накопление Co и Ni в углях могло быть как син-, так и эпигенетическим. Сингенетическое накопление определялось присутствием в обрамлении угленосных бассейнов ультраосновных и основных пород с их высокими кларками Ni и Co, иногда также с рудопроявлениями сульфидных руд Ni и Co. Присутствие в углях сульфидов Co и Ni может указывать на гидротермальные процессы, либо синхронные с угольным метаморфизмом, либо постметаморфические. Вероятно, так можно трактовать повышенную кобальтоносность каменных углей Восточной Германии.

5. Вследствие токсичности кобальта, оценка его атмосферной эмиссии при сжигании углей является актуальной. Однако имеющиеся данные не показывают значительных накоплений Co ни в эмитированной тонкой фракции зольного уноса, ни в газовой фазе. Более существенным для экологии может быть вымывание Co из золоотвалов в поверхностные и грунтовые воды, но имеющиеся экспериментальные данные отличаются противоречивостью и с трудом поддаются обобщению.

Некоторые новые данные

После подготовки и опубликования очерка «Кобальт» [328], нам стали известны некоторые дополнительные данные о содержаниях и формах нахождения Co. Они содержатся в тех же работах, которые перечислены в конце очерка «Никель». Кроме названных, отметим еще данные о выщелачивании Co из зольных уносов от сжигания пяти товарных углей США [736].

7.4. НИКЕЛЬ

О находках в углях сульфида Ni (миллерита) сообщалось еще в XIX в. [427, 662], публикации о таких находках неоднократно появлялись и в

дальнейшем [91, 361, 379, 481, 546, 627, 680, 766]. Первые анализы зол германских углей и торфов на Ni были опубликованы в 1906 г., один из них показал 300 г/т Ni [618]. В дальнейшем широкую известность получила цифра содержания Ni в золе ультрамалозольного витренового концентрата из пласта дюроновых углей Паркгейт в Йоркшире – 0.78 % [669], а также экстраординарные содержания Ni в золе угольных включений Англии [581].

В 1936 г. В.А. Зильберминц и П.Л. Безруков определили в золе 11 образцов углефицированной древесины³ со средней зольностью 5.6 % очень высокое содержание Ni – в среднем 0.31 % (максимально 0.89 %). Много Ni (и Co) содержали также золы двух образцов южноуральских углей из пластов со средней зольностью 19.5 % – 0.10 % Ni. Эти данные, «скрытые» в статье о ванадии [92], остались в литературе незамеченными, в отличие от появившейся в 1939 г. работы Джонса и Миллера по угольным включениям Англии, которая широко цитировалась [581]. По 11 анализам зол концентратов (фракция плотностью < 1.35 г/см³) содержание NiO составило 0.9–10.3 % (причем в половине проб больше 5 %!). Медианное содержание⁴ составило около 2.8 % NiO или 2.3 % Ni. Даже с учетом ультранизкой зольности концентратов (около 0.3 %) содержания Ni в пересчете на уголь – около 70 г/т – это в 5–7 раз выше, чем в витренах из рядом залегающих угольных пластов.

В 1946 г. Ф.Н. Шахов и М.Е. Эфенди опубликовали 15 анализов зол кузнецких углей из коллекции А.А. Ларищева, в которых содержание Ni доходило до 1 % [295]. Однако нельзя исключить, что часть этих анализов в действительности характеризуют угольные включения, а не угольные пласты (известно, что А.А. Ларищев занимался гагатами). В том же году Д.П. Малюга, выполнивший ряд анализов углей СССР и обобщивший немногочисленные тогда данные предшественников, впервые оценил средние содержания Ni в углях: 10 г/т (5.2–800) [156]. Эта оценка вполне благонадежна и теперь при неизмеримо большем массиве накопленных данных.

Наиболее современный очерк геохимии никеля в углях дан в недавней монографии [328]. Ниже приводятся основные выводы.

1. Кларк Ni составляет 4.2 ± 0.3 и 6.0 ± 0.2 г/т угля, 26 ± 1 и 37 ± 2 г/т золы для бурых и каменных углей соответственно. Принимая кларк Ni в осадочных породах равным 37 г/т [68], получаем зольный КК никеля (коэффициент углефилльности) $76/37 = 2.1$. Таким образом, никель является углефильным элементом, но несколько менее углефильным, чем кобальт.

Как и в случае кобальта, каменные угли существенно богаче никелем, чем бурые, что может иметь два объяснения: а) обогащение в результате наложенных катагенетических процессов; б) изначальное обогащение палеозойской углеобразующей флоры (большинство каменных углей) по сравнению с мезо-кайнозойскими (большинство бурых).

2. В углях имеются, нередко в соизмеримых количествах, формы Ni_{орг} и Ni_{мин}. В составе первой присутствуют виртуальные сорбционная и биогенная фракции, в составе второй – терригенная (силикатная), конкреционная

³ Об этих цифрах см. подробнее в книге [319].

⁴ Наша оценка.

и инфильтрационная (сульфидные). В малозольных углях с околосларковыми содержаниями Ni вклад их первично-растительной фракции $Ni_{\text{био}}$ в составе $Ni_{\text{орг}}$, вероятно, может быть существенным, а в малосернистых зольных углях следует ожидать доминирования силикатной формы $Ni_{\text{сил}}$. В сернистых углях обычно доминирует вклад $Ni_{\text{сульф}}$ в составе формы $Ni_{\text{мин}}$. Непрочность гуматных соединений Ni способствует диагенетическим фазовым трансформациям вида $Ni_{\text{орг}} \Rightarrow Ni_{\text{сульф}}$.

3. Известны угли, сильно обогащенные никелем (и/или кобальтом); иногда они образуют целые провинции. Таковы карбоновые каменные угли Германии, Польши, Чехии и некоторые бурые угли, например южноуральские и югославские (косовские). Накопление Ni (и Co) в углях могло быть как син-, так и эпигенетическим. Сингенетическое накопление определялось присутствием в обрамлении угленосных бассейнов ультраосновных и основных пород с их высокими кларками Ni (и Co), иногда также с рудопрооявлениями сульфидных руд Ni (и Co). Фактором преимущественного накопления в углях Ni (вопреки большей в среднем углефилльности Co) были озерно-болотные фации угленакопления, приводящие к формированию гумусово-сапропелевых углей. В этом проявляется более высокое сродство Ni к азотистому битуминозному ОВ.

Присутствие в углях сульфидов Ni может указывать на гидротермальные процессы, либо синхронные с угольным метаморфизмом, либо постметаморфические.

4. Особый тип концентраций Ni (и в меньшей мере Co) представляют собой некоторые угольные включения. Содержание Ni в золе чистого угольного вещества (ультрамалозольные концентраты английских «колдронов», представленных в основном коровыми тканями сигиллярий) достигает 8.4 %. В таких образованиях Ni является членом характерной «ванадиевой» ассоциации элементов-примесей (V, Ti, Cr, Ni, Co). Эти накопления трактуются нами как диагенетические и обязаны высокому сродству Ni к битуминозному ОВ, что имеет экспериментальные подтверждения.

5. Токсичность никеля может создавать некоторые экологические проблемы, но лишь при сжигании углей, сильно обогащенных никелем против угольного кларка. При сжигании других углей атмосферный выброс никеля (в газовой и твердой фазах) особой опасности не представляет. Данные о выщелачиваемости никеля из складированных зольных отходов противоречивы, скорее всего, она определяется составом золы. Из кислых зол с обилием сульфатов никель должен выщелачиваться легче, чем из щелочных.

Некоторые новые данные

После опубликования очерка «Никель» [328] нам стали известны некоторые дополнительные данные о содержаниях и формах нахождения Ni:

в канадских торфах [394];

в нижнемеловых бурых углях Кангаласского месторождения Ленского бассейна [264]; на германий-угольном Павловском месторождении Приморья [253, с. 57]; в молодых бурых углях Западной Сибири [299, с. 672];

в размерных фракциях польских коксовых углей [658]; в молодых лигнитах Греции [695; 699, р. 264–266]; в китайских каменных углях

[416, 417, 414, 557, р. 45; 832, 834, р. 55–56] и в пиритах из верхнепалеозойских каменных углей Taobao в китайской провинции Shandong [558]; в карбоновых углях Кентукки [644].

Появилась и дополнительная экологическая информация:

о поведении никеля при сжигании на ТЭС углей Испании [791, р. 1567, 1574] и Бразилии [703, р. 12], а также о выщелачивании его из последних; о распределении никеля при коксовании польских углей [831, р. 1286]; о содержаниях никеля в уносах от сжигания австралийских бурых углей [351]; об атмосферной эмиссии никеля на ТЭС США [540, р. 129].

7.5. СИДЕРОФИЛЫ ГРУППЫ ПЛАТИНЫ

Еще в 1985 г. очерк по платиноидам в углях поместился на одной странице [331, с. 206]. За последние 20 лет произошли два события, способствовавшие быстрому накоплению фактов в области геохимии PGE.

Во-первых, это открытие иридиевых аномалий на рубеже мел/палеоген, а в дальнейшем на рубеже венд/кембрий и некоторых других. Большинство геологов считает их космогенными и связывают с глобальными импактными событиями. В связи с этим в литературе появились определения Ir, о содержаниях которого в осадочных породах раньше практически ничего не знали [320, с. 241]. По свидетельству Р. Финкельмана [470, р. 597], одним из аргументов в пользу импактного события было обнаружение Гилмором с соавторами обогащения иридием партингов в угольных пластах на границе мел/палеоген.

Во-вторых, это «платиновый бум», связанный с открытием ряда комплексных Au–PGE месторождений в черных сланцах [330], что вызвало к жизни не только определения PGE в черных сланцах, но и экспериментальные исследования в области органической геохимии платиноидов [27, 47].

И все же, несмотря на появление новейших аналитических методов (ICP, INAA), определения содержаний PGE в углях пока единичны [247, 250, 253, 256], что не позволяет дать полноценного очерка геохимии этих элементов.

Первое определение PGE в золе углей (1937 г.) принадлежит В. Гольдшмидту – 0.7 г/т Pt [505], 0.1 г/т Rh и 0.05 г/т Pd [510]. Однако эти экстремальные цифры теперь расцениваются как явно ошибочные, поскольку все современные определения, заслуживающие доверия, обычно на 2–3 порядка меньше [474]. Например, при исследовании югославских углей Pt нашли только в одном образце [204].

Согласно российскому нормативу 1996 г., в качестве «минимального содержания, определяющего возможную промышленную значимость товарных энергетических углей», принято содержание Pd и Pt 0.005 г/т угля и 0.025 г/т золы [89, с. 14]. Однако по новой оценке В.В. Середина [253], промышленно интересным является содержание PGE на порядок более высокое – 0.2 г/т, правда, в сумме с золотом. Отдельно содержание PGE им не нормировалось.

7.5.1. ОСОБЕННОСТИ ГЕОХИМИИ ПЛАТИНОИДОВ В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА

Ранее считали, что в зоне гипергенеза платина и платиноиды отличаются от других сидерофилов своей слабой миграционной способностью, к то-

му же они не биофильны [197, с. 328–329]. Теперь, однако, получены данные о способности некоторых платиноидов комплексоваться с гумусовым ОБ и в такой форме мигрировать в водных растворах.

Экспериментально показано эффективное поглощение Pt^{2+} из раствора K_2PtCl_4 на тиосалициловой кислоте в кислой и слабокислой среде с образованием прочного комплекса. Тиосалициловая кислота считается некоторым аналогом природной ФК; эксперименты с почвенной ФК ясно показали, однако, ее *транспортную* функцию в отношении Pt, тогда как барьерной функцией (связывание Pt в нерастворимый комплекс по аналогии с образованием салицилата Pt) ФК, по-видимому, не обладает [820].

Эксперименты Г.П. Бондаренко и др. [27] показали, что Pd в кислой среде при pH 3.2–5.2 способен давать нерастворимые гуматы. В экспериментах по сорбции золота и платиноидов на аквагенном ОБ, выделенном из черных вендских алевросланцев (Au–Ag–Pt–Pd–W месторождение Кумтор в Киргизии), для Pt и Pd были достигнуты концентрации 6000 и 9000 г/т соответственно. Считают, что платиноиды образуют прочные химические связи с кислородсодержащими функциональными группами ОБ [47].

В речных долинах Белоруссии, в местах появления сорбционного барьера $Fe(OH)_3$ (горизонт ожелезнения пойменных почв, железистый гель на выходах грунтовых вод, обломки болотных руд в русле) концентрация чернобыльского изотопа ^{106}Ru возрастает в 5–10 раз по сравнению с фоновой [145, с. 155].

В экспериментах по сорбции Ru (IV) на беззольной ГК, выделенной из подмосковного торфа (100 г ГК, 40 мл раствора $K_4Ru_2OCl_{10}$ с концентрацией 10 мкг/л Ru) максимум сорбции при pH 2.2 не был достигнут даже через 15 суток. Зафиксированная концентрация Ru в торфе составила около 15 мг на 1 г ГК, т. е. $\sim 1.5\%$ Ru. Поглощение рутения торфом трактуется как хемосорбция – комплексобразование. Считают, что отсутствие равновесия «обусловлено характерной для рутения медленной скоростью замещения лигандов во внутренней координационной сфере» [47].

Приведенные данные позволяют думать, что Pd и Ru могут накапливаться в углях в форме $(PGE)_{орг}$. Это же не исключено и для Ig. Во всяком случае концентрация иридия в аквагенном ОБ черных сланцев уже доказана [330, с. 269].

Одной из моделей сингенетического накопления платиноидов в углях могут служить торфяники Цейлона, обогащенные золотом и платиноидами в результате размыва соседних латеритов [431].

7.5.2. СОДЕРЖАНИЯ PGE И ОЦЕНКИ УГОЛЬНЫХ КЛАРКОВ

Состояние нашей базы данных о содержаниях платиноидов в углях таково, что оценки их угольных кларков могут быть даны лишь сугубо ориентировочно, поскольку очевидно, что большинство имеющихся в литературе чисел характеризуют угли, обогащенные платиноидами. Такая картина вполне типична для ультраредких элементов и характерна, например, для рения, золота, серебра, вольфрама. До «эпохи» ИНАА такая же ситуация была и в геохимии даже такого распространенного элемента, как уран [329].

Ниже приведены некоторые данные, полученные с применением методов атомно-абсорбционного, нейтронно-активационного и ICP-анализов и отчасти обобщенные Д. Свейном [768].

Россия: разные угли

Пермские каменные угли Таймырского бассейна. На Кайерканском месторождении установлены аномальные содержания платиноидов в угле с зольностью около 32 %: Pt 0,8, Pd 0,24, Os до 0,8 г/т угля [141].

Несколько образцов каменных углей Кузбасса, исследованные с помощью мало известной аналитической методики [6, с. 190], а также несколько образцов каменных углей Минусинского бассейна [7].

Несколько образцов палеогеновых лигнитов Западно-Сибирского бассейна, данные Г.М. Шора и др. [300] и С.И. Арбузова и др. [12, с. 140].

Углистый песчаник, вмещающий полуметровый (неназванный) угольный пласт Кизеловского бассейна, где содержание платиноидов определено методом ICP-MS [271].

Мезозойские угли Забайкалья. По свидетельству Е.С. Мейтова [162], присутствие платиноидов отмечено в углях месторождений Апсатского (Pt 0,025, Ru 0,07, Pd 0,005 г/т угля) и Читкандинского (Pt 0,013, Pd 0,38 г/т угля).

Металлоносные бурые угли Дальнего Востока, в которых не только достаточно достоверно определено содержание платиноидов, но и установлены их микроминеральные формы [253, с. 43]. По данным В.В. Середина, аномалии благородных металлов отмечены на четырех кайнозойских буроугольных месторождениях юга Дальнего Востока: Павловском, Нижне-Бикинском, Шкотовском, Реттиховском [253].

В металлоносных углях Павловского месторождения, обогащенных германием и РЗЭ, были найдены собственные минералы Au и Pt [255]. Как отмечает В.В. Середин, «ранее платиновые минералы в углях никогда не отмечались, и Павловское месторождение оказалось первым в мире угольным месторождением, где они были найдены» [245, с. 500].

На Нижне-Бикинском месторождении, по свидетельству В.В. Середина [245, с. 503], «концентрации благородных металлов сопоставимы, а в ряде проб даже превышают их содержания на Павловском месторождении», о чем косвенно свидетельствуют находки минералов Au, Pt [14] и Pd [245, с. 503] в золошлаковых отходах Лучегорской ТЭС, работающих на углях Нижне-Бикинского месторождения.

На Реттиховском месторождении концентрация Os в природно окислованном угле достигала 0,5 г/т золы, а концентрация Pt в товарных углях (1988 г.), по неопубликованным данным И.Г. Шаровой, достигала 0,25 г/т угля и 1,52 г/т золы [245, с. 503].

На Шкотовском месторождении в товарной продукции двух шахт содержания Pt достигали 0,22 г/т угля (и до 0,92 г/т золы), а Pd – до 0,01 г/т угля и 0,04 г/т золы [89]. По предположению В.В. Середина, «еще более высокие содержания ... могут быть выявлены в германиеносных углях этого месторождения» [245, с. 503].

В бурых углях Хурмулинского месторождения найдены минералы золота, ферроплатины и осмистого иридия; содержания Pt и Pd (по 24 пробам) составляют 0,001–0,01 г/т золы [14].

«Это указывает на региональную зараженность золотом и PGE угольных месторождений этого региона. Подобная ситуация выглядит не случайной, если учитывать, что угленосные впадины

Приморья вообще характеризуются аномальной металлоносностью» [253, с. 43].

Угли Китая, включающие выборки «фоновых» углей, без примеси пирокластики и не минерализованных, и металлоносных верхнепермских антрацитов южно-китайской провинции Гуйчжоу, подвергшихся стадийной гидротермальной минерализации, а также пермских углей провинции Hebei, подвергшихся контактовому метаморфизму [416]. Эти данные получены современным методом HR-ICP-MS (high-resolution inductively coupled plasma-mass spectrometry, т. е. возбуждение в индуктивно-связанной плазме и масс-спектральное определение с высоким разрешением).

Угли США: специальная выборка (122 обр.) [685].

Канадские угли: ближе не охарактеризованная выборка лигнитов (18 обр.) [783], выборка ненарушенных (30 обр.) и дислоцированных (23 обр.) эоценовых лигнитов из месторождения Tulameen в Британской Колумбии [782], и ближе не охарактеризованная выборка из четырех образцов нижнемеловых углей (Северное Онтарิโอ) [621].

Кроме перечисленных, скудные фрагментарные данные приводятся также в старых работах по углям Великобритании [543], Югославии [204], Чехии [374], США [405].

Рутений

В коллекции из 122 специально подобранных углей США, только 9 показали Ru в концентрациях, определяемых методом ICP (т. е. $> 2-3$ ppb). Из них один – каменный уголь из Техаса (42 ppb), а из остальных – 7 образцов из углей месторождения Ратон в Нью-Мексико, возраст которых соответствует глобальному событию на рубеже мел/палеоген, для которого известна глобальная иридиевая аномалия. В этих образцах определены иридий и родий [685].

По единичному анализу, приведенному у В. Боушки и И. Пешека [374], содержание Ru в буром угле меньше 3 мг/т.

В сложном построенном 17-метровом пласте эоценовых каменных углей, опробованных в карьере Tulameen на ЮЗ Британской Колумбии (Канада), были обнаружены явные признаки эпигенетического привноса Ru в зонах сматия. Если в колонках ненарушенного угля среднее содержание Ru по 30 пробам составляет 2.7 мг/т (максимально 43 мг/т), то по 23 пробам в зонах сматия – 7 мг/т (максимально – 130 мг/т!) [782].

Фоновые («нормальные») концентрации Ru в китайских углях, не затронутых наложенными гидротермальными процессами и без примеси пирокластики в составе минеральных примесей, попадают в интервал от < 1 ppb (предел определения методом HR-ICP-MS) до 46 ppb, в среднем по 34 анализам – 5 ppb [415, р. 64], что впятеро выше оценки кларка Ru в земной коре по [632].

В углях пласта № 9 на месторождении Zhijin обнаружены частицы вулканического пепла, импрегнированные угольной органикой, а среди минеральных примесей – кристобалит и авгит. Уголь характеризуется мощной аномалией Ru – 52 мг/т, в сопровождении других ПГЭ [415].

Родий

Для семи углей США получена цифра среднего содержания Rh < 0.5 мг/т [474]. В коллекции из 122 специально подобранных углей США только два

показали родий в определяемых методом ICP концентрациях, т. е. > 2–3 ppb. Оба образца – из тех же углей месторождения Ратон в Нью-Мексико [685].

В рассмотренных выше дислоцированных эоценовых углях Канады отмечена концентрация и родия: в колонках ненарушенного угля среднее содержание Rh по 30 пробам составляет 0.4 мг/т (максимально 2 мг/т), а по 23 пробам в зонах смятия – 2.7 мг/т (максимально – 61 мг/т). Тонштейны и бентониты несут заметное содержание Rh – в среднем 0.75 мг/т (максимально до 2 мг/т).

При опробовании золоотвалов ГРЭС, сжигающих бурые угли Канско-Ачинского бассейна, был обнаружен родий в гравитационных концентратах с выходом 0.27–0.98 % от массы исходных малых технологических проб 4.95–33.3 кг. Содержания Rh в восьми пробах этих зольных концентратов, полученных на сепараторе Кнелльсона, оказались на уровне 1 г/т, а в шести других Rh обнаружен не был [40].

Фоновые концентрации Rh в китайских углях попадают в интервал от < 1 ppb до 31 ppb, в среднем по 34 анализам 14 ppb [415, р. 64], что в 14 раз выше оценки кларка Rh в земной коре по [632]. Уголь пласта № 9 на месторождении Zhijin характеризуется мощной аномалией Rh – 30 мг/т в сопровождении других ПГЭ [415].

Палладий

В молодых бурых углях Приморья содержится 0.005–0.039 г/т Pd и 0.03–0.15 г/т Pt [89]. В 18 лигнитах Канады содержание Pd составляет 0–250 мг/т [783], в 7 каменных углях Великобритании < 400 мг/т [543], в 7 углях США Pd от < 1 до 3 мг/т [474].

Фоновые («нормальные») концентрации Pd в китайских углях попадают в интервал от < 1 ppb до 570 ppb, в среднем по 34 анализам – 150 ppb [415, р. 64], что в 15 раз выше оценки кларка Pd в земной коре по [632]. Сильные аномалии Pd обнаружены в углях двух китайских провинций: Hibeі и Guizhou (табл. 84).

Таблица 84

Аномальные содержания Pd в китайских углях
(составлено по данным Ш. Даи и др., 2003 г. [415, р. 63])

| Месторождение и шахта | Материал | Число проб | Среднее содержание* Pd, ppb (пределы) |
|---|-------------------|------------|--|
| Fengfeng, шахта Wannian | Провинция Hebei | | |
| | уголь | 1 | 2510 |
| Zhijin Zhengfeng, шахта Musang Там же Qinglong, шахты Gaoling и Zhongying Там же | Провинция Guizhou | | |
| | уголь | 2 | 3170 (2100–4240) |
| | уголь | 3 | 1303 (1240–1350) |
| | кальцитовая жила | 1 | 390 |
| | уголь | 4 | 2092 (1240–5180) |
| | углистая глина | 1 | 2170 |

* Наш расчет.

По имеющимся скудным данным М.П. Кетрис попыталась в 2005 г. вычислить кларк палладия и получила следующие результаты:

бурые угли (8 выборок, около 50 анализов): 0.013 ± 0.006 г/т (уголь) и 0.066 ± 0.027 г/т (зола);

каменные угли (17 выборок, около 430 анализов): 0.001 ± 0.002 г/т (уголь) и 0.007 ± 0.011 г/т (зола).

Как видим, кларки палладия, полученные по очень скромной совокупности, характеризуются очень большой погрешностью и по этой причине являются мало достоверными. К тому же кларк бурых углей почему-то на целый порядок выше кларка каменных, во что трудно поверить. Конечно, дело в том, что выборочная совокупность слишком мала, а в ней слишком велика доля аномально палладиеносных китайских углей, содержания в которых резко увеличивают дисперсию выборочных средних.

Осмий

В упомянутых выше дислоцированных эоценовых углях Канады (обогащенных Pt, Pd, Ru и Rh) обнаружены слабые признаки эпигенетического привноса Os в зонах смятия. Если в колонках ненарушенного угля среднее содержание Os по 30 пробам составляет 0.9 мг/т (максимально 17 мг/т), то по 23 пробам в зонах смятия – 1.0 мг/т (максимально – 24) [782].

Иридий

В зоне сингенетичного размыва угольного пласта i_3^B на шахте Западная Капитальная по данным Л.Я. Кизильштейна [104] содержание Ir в отдельных сечениях на мощность 1.0–1.5 м даже в среднем достигает 3.8 г/т угля (или 14.2 г/т в пересчете на золу). Комментируя эти данные, В.В. Середин, во-первых, выражает сомнение в их достоверности, а во-вторых, допускает присутствие здесь и других платиноидов: «...если приведенные аналитические данные верны, то автор данной работы [Л.Я. Кизильштейн – Я.Ю.] обнаружил в пласте i_3^B богатое золото-платиноидное оруденение. Остается сожалеть, что он не придал этому открытию должного значения» [245, с. 498].

По данным Г.М. Шора и др. [300], а также по единичным определениям томских геологов, в палеогеновых лигнитах Западно-Сибирского бассейна (юрковская и верхи сымской свиты) среднее содержание Ir составляет 0.082 г/т [12, с. 140]. В ореолах выклинивания зон пластового окисления содержание Ir в бурых углях может достигать 0.003 г/т [299, с. 672]. Вероятно, данная цифра относится к золе, а не к углю, и к угольным включениям, а не к пластам (?).

При опробовании золотвалов ГРЭС, сжигающих бурые угли Канско-Ачинского бассейна, был обнаружен иридий в гравитационных концентратах с выходом 0.27–0.98 % от массы исходных малых технологических проб. Содержания Ir в трех пробах этих зольных концентратов, полученных на сепараторе Кнелльсона, оказались на уровне 1 г/т, а в 11 других Ir обнаружен не был [40].

Есть также некоторые данные (мг/т) по лигнитам Канады – 0.05 [783], по суббитуминозным углям Британской Колумбии – 14, по девяти лигнитам и девяти антрацитам Швейцарии, соответственно от < 1 до 56 и < 2 [564], и по семи каменным углям Англии – от < 2 до 11 [543]. Согласно оценкам В. Боушки и И. Пешека [374], содержания Ir (по 75 анализам) в бурых углях мира колеблется в пределах 0–62 мг/т.

В коллекции из 122 специально подобранных углей США только семь показали иридий в концентрациях, определяемых методом ICP, т. е. $> 2-3$ ppb. Все эти образцы – из углей месторождения Ратон в Нью-Мексико. Максимальное содержание Ir в них составляет 18 мг/т (ppb) [685].

В товарных каменных углях и антрацитах Бельгии [365, р. 148], сгруппированных нами по их назначению в ряд нарастающей зольности, содержание Ir в углях практически остается постоянным по мере нарастания зольности, а в золах углей заметно убывает. Такое распределение может указывать на присутствие здесь формы Ir_{орг}. Во всяком случае, если принять кларк иридия в глинистых породах равным кларку золота (т. е. около 3–5 мг/т), то такие содержания как 170 мг/т, оказываются резко аномальными, с зольным КК не меньше 30–40! Если верить этим данным, то иридий – высокоуглефилльный элемент бельгийских углей.

Четыре анализа методом ИНАА золы канадских нижнемеловых лигнитов формации Mattagami (Северное Онтарио) показали содержания Ir 0.1, 0.1, 0.3 и 0.5 мг/т, что сопоставимо с содержаниями во вмещающих породах [621]. В упомянутых выше дислоцированных эоценовых углях Канады (обогащенных Pt, Pd, Ru, Rh и Os) обнаружены явные признаки эпигенетического привноса Ir в зонах смятия. Если в колонках ненарушенного угля среднее содержание Ir по 30 пробам составляет 0.1 мг/т (максимально 0.8 мг/т), то по 23 пробам в зонах смятия – 2.4 мг/т (максимально – 22 мг/т!) [782].

Фоновые («нормальные») концентрации Ir в китайских углях, не затронутых наложенными гидротермальными процессами и без примеси пирокластики, попадают в интервал от < 1 ppb до 8 ppb, в среднем по 34 анализам – 1 ppb [415, р. 64], что не выше оценки кларка Ir в земной коре по [632]. В двух верхнепермских углях месторождения Zhijin (южнокитайская провинция Гуйчжоу) найдены аномалии Ir – 6 и 64 мг/т. Еще одна аномалия зафиксирована в угле месторождения Quinglong (шахта Zhongying) – 8 мг/т [415, р. 63].

На месторождении Dafang в СЗ Гуйчжоу в Китае антрациты из пласта № 11 (мощность 2 м, зольность углей 26.1 %) подверглись стадийной гидротермальной кварц-анкеритовой минерализации, которую предположительно связывают с послепермским вулканизмом:

кварц (215–175 °C) \Rightarrow анкерит-1 (165 °C) \Rightarrow анкерит-2 \Rightarrow анкерит-3 (55 °C).

В результате антрациты обогатились платиноидами, а также Mn, Zn, Cu, Pb и Ni, концентраторами и носителями которых являются кварц (ПГЭ) или анкерит (другие элементы). Монофракция кварца содержит 0.07 г/т Ir, тогда как, судя по данным 6-ступенчатого выщелачивания, содержания органического и анкеритового иридия на два-три порядка более низкие, не выше 0.002 г/т [414].

В окварцованном верхнепермском антрацитовом пласте № 30 на месторождении Zhijin в южно-китайской провинции Guizhou⁵, по данным анализов 19 среднепластовых бороздовых проб, среднее содержание Ir повышено против геохимического фона китайских каменных углей и составляет 6 мг/т, или 37 мг/т в пересчете на золу⁶ ($A^d = 15.84\%$ [416]). В угле содержится 9.4 % прожилкового кварца, в котором определено 0.04 г/т Ir.

⁵ Почему-то во всех китайских публикациях Гуйчжоу именуется «юго-западной» провинцией, хотя на любой карте видно, что она находится на юге, а не на юго-западе Китая.

⁶ Наш пересчет.

По имеющимся данным М.П. Кетрис попыталась в 2005 г. вычислить кларк иридия и получила следующие результаты:

бурые угли (4 выборки, всего 7 анализов): 0.0024 ± 0.0057 (!) г/т (уголь) и 0.013 ± 0.031 (!) г/т (зола);

каменные угли (10 выборок, около 150 анализов): 0.0014 ± 0.0003 г/т (уголь) и 0.0070 ± 0.0025 г/т (зола).

Как видим, средние цифры для бурых углей статистически недостоверны вследствие громадной дисперсии. Содержание иридия в каменных углях вызывает больше доверия, и, по-видимому, может служить временной оценкой кларка (вплоть до получения новых более достоверных цифр).

Платина

Достоверных данных еще слишком мало.

В околоугольных углистых песчаниках Кизеловского бассейна, методом ICP-MS была зафиксирована аномалия Pt – 0.11 г/т [271]. По свидетельству томских геологов, ссылающихся на работу Г.М. Шора и др. [300], а также по их собственным единичным определениям, в палеогеновых лигнитах Западно-Сибирского бассейна (юрковская и верхи сымской свиты) среднее содержание Pt составляет 0.05 г/т [12, с. 140]. Согласно В. Боушке и И. Пешеху [374], содержания Pt (по 19 анализам) для бурых углей мира ложатся в интервал 0–80 мг/т.

Четыре анализа золы канадских нижнемеловых лигнитов формации Mattagami (Северное Онтарิโอ) показали содержания Pt < 20, 35, 50 и 80 мг/т, что существенно выше, чем во вмещающих породах (< 20 мг/т) [621].

В коллекции из 122 специально подобранных углей США, 86 показали платину в определяемых методом ICP концентрациях, т. е. > 2 ppb. Максимальное содержание Pt – 33 мг/т (ppb) обнаружено в каменном угле из Западной Вирджинии, который обогащен и палладием [685].

Единственная обстоятельная работа по геохимии платины в углях сделана Л. Чаем – на содержание Pt методом ИНАА были проанализированы 65 образцов из основного промышленного пласта № 9 в Западном Кентукки [405]. При пороге определения Pt около 1 мг/т элемент был обнаружен только в 25 образцах. Медианное содержание Pt близко к 20 мг/т, модальное гораздо ниже. Иногда содержание Pt достигает 2 г/т золы, что на два порядка выше литосферного кларка и указывает на присутствие формы Pt_{орг}. Это подтверждается и характерной для органофильных элементов обратной корреляцией содержания Pt в золе с зольностью и некоторыми элементами-примесями, которые для этих углей являются неуглефильными (Au, Fe, Tb), и положительной корреляцией с органофильным Ga.

Приведенные крайне фрагментарные данные позволяют думать, что кларк платины в углях находится в интервале 5–30 мг/т (0.005–0.03 г/т).

Имеются данные о накоплении платины в некоторых углях, а также в современных торфяниках. Так, в крупнейшем на Цейлоне высокозольном торфянике Музураджавела средневзвешенное по мощности содержание Pt в трех сечениях мощностью от 4.2 до 6 м (с включением и горизонта глин из

ложа торфяника) среднее содержание Pt составило 1.24 г/т (максимальное – 7.9 г/т) [431].

По единичным определениям, нуждающимся в проверке, в золе угля среднекарбонového пласта Двухаршинный (Черногорское месторождение Минусинского бассейна) определено 3.34 г/т Pt [9, с. 260].

В ореолах выклинивания зон пластового окисления в Западной Сибири содержание Pt может в бурых углях достигать 0.57 г/т [299, с. 672]. Вероятно, данная цифра относится к золе, а не к углю, и к угольным включениям, а не к пластам (?).

В миоценовых бурых углях на Павловском и Лузановском германий-угольных месторождениях Приморья описана платиновая минерализация, представленная чистой самородной платиной, ферроплатиной и, по-видимому, брэггитом (фаза PtS). Такая же минерализация обнаружена и в лигнитизированной древесине в перекрывающих угольные пласты плиоцен-плейстоценовых галечниках [244].

В дислоцированных эоценовых лигнитах Канады (обогащенных платиноидами) обнаружены явные признаки эпигенетического привноса Pt в зонах смятия. Если в колонках ненарушенного угля среднее содержание Pt по 30 пробам составляет 18.2 мг/т (максимально 180 мг/т в верхней пачке малозольного блестящего угля, подстилаемой бентонитом и перекрытой углистым сланцем), то по 23 пробам в зонах смятия – 511 мг/т (максимально – > 10 000 мг/т!). Допускается присутствие формы Pt_{орг} на основании негативной корреляции «Pt – зольность».

Фоновые («нормальные») концентрации Pt в китайских углях, не затронутых наложенными гидротермальными процессами и без примеси пирокластики в составе минеральных примесей, попадают в интервал от < 1 ppb до 211 ppb, в среднем по 34 анализам – 30 ppb [415, р. 64], что ниже оценки кларка Pt в земной коре (50 ppb по [632]). Сильные аномалии Pt обнаружены в углях двух китайских провинций: Hebei и Guizhou (табл. 85).

В описанных выше минерализованных китайских антрацитах на месторождении Dafang в СЗ Гуйчжоу анализ монофракции кварца показал 1.08 г/т Pt, тогда как, судя по данным 6-ступенчатого выщелачивания, содержания органической и анкеритовой платины на три порядка более низкие: не выше 0.001 г/т [414]. В уже упомянутом верхнепермском антрацитом пласте № 30 на месторождении Zhijin в провинции Guizhou, по данным анализов 19 среднепластовых бороздовых проб, среднее содержание Pt сильно повышено против геохимического фона китайских каменных углей и составляет 0.43 г/т [416], или 2.71 г/т в пересчете на золу⁷ (A^d = 15.84 %). В прожилковом кварце определено 18.4 г/т Pt.

По имеющимся скудным данным М.П. Кетрис попыталась в 2005 г. вычислить угольный кларк платины и получила следующие результаты:

бурые угли (6 выборок, всего около 45 анализов): 0.065±0.018 г/т (уголь) и 0.22±0.04 г/т (зола);

каменные угли (18 выборок, около 200 анализов): 0.005±0.003 г/т (уголь) и 0.038±0.018 г/т (зола).

Полученное значение зольного кларка Pt для бурых углей явно завышено, поскольку даже превышает норму В.В. Середина [253] для промышлен-

⁷ Наш пересчет.

Таблица 85

Аномальные содержания Pt в китайских углях

(составлено по данным Ш. Даи и др., 2003 г. [415, р. 63])

| Месторождение и шахта | Материал | Число проб | Среднее содержание* Pt, ppb (пределы) |
|---|-------------------|------------|--|
| Fengfeng, шахта Wannian | Провинция Hebei | | |
| | уголь | 1 | 770 |
| Zhijin Zhengfeng, шахта Musang Там же Qinglong, шахты Gaoling и Zhongying Там же | Провинция Guizhou | | |
| | уголь | 2 | 1625 (820–2430) |
| | уголь | 3 | 23 (20–30) |
| | кальцитовая жила | 1 | 6300 |
| | уголь | 4 | 208 (2–420) |
| | углистая глина | 1 | 70 |

* Наш расчет.

ного содержания PGE + Au в золах углей, равную 0.2 г/т. Очевидная причина – присутствие в расчетной совокупности молодых металлоносных углей, обогащенных платиноидами. Основанные на большем числе анализов данные для каменных углей выглядят более благонадежными и пока могут служить временной оценкой кларка платины в углях.

7.5.3. ВОПРОСЫ ГЕНЕЗИСА

До недавнего времени о генезисе аномалий платиноидов в углях вообще не было известно. В последние годы, благодаря замечательным исследованиям с применением микросонда, выполненным В.В. Серединым в России и Ш. Даем в Китае, выявились по меньшей мере три генотипа аномалий: один (или два?) сингенетических и два эпигенетических.

Сингенетическое вулканогенное обогащение

В углях пласта № 9 на китайском месторождении Zhijin (запад южно-китайской провинции Гуйчжоу) обнаружены частицы вулканического пепла, импрегнированные угольной органикой, а среди минеральных примесей – кристобалит и авгит. Уголь характеризуется мощной аномалией Pd – 4240 мг/т в сопровождении других ПГЭ (Pt – 820, Ir – 64, Ru – 52, Rh – 30 мг/т), а также ряда малых и редких элементов-примесей, г/т: U 50, Cu 370, Mo 63, Zn 34, Zr 840. Наиболее вероятно, что пирокластика и является носителем Pd и других ПГЭ [415].

В отношении аномально-металлоносных мел-палеогеновых углей Канады высказывают также мнение о сингенетическом накоплении платиноидов вследствие специфического петрофонда [523].

Эпигенетическое гидротермальное обогащение

По мнению В.В. Середина, платиноидная минерализация в пермских каменных углях Норильского района (в Тунгусском бассейне), «очевидно,

имеет эпигенетическую природу и обусловлена внедрением рудоносных основных интрузий, с которыми связан термальный метаморфизм углей» [245, с. 503].

В среднекарбонových углях китайской провинции Hebei отмечен контактовый метаморфизм углей вплоть до превращения их в антрацит в пласте № 4 на месторождении Fengfeng (шахта Wannian). Агентами метаморфизма являются интрузии меловых диоритов и диабазов, прорывающие угленосную толщу. Угольное ОВ контактово-метаморфизованных пластов приобретает характерную анизотропно-мозаичную структуру в отраженном свете. С процессом контактового метаморфизма связан привнос Pd (2510 мг/т) в сопровождении Pt (770 мг/т). Пирит из угля отличается сильным накоплением Zn – 0.16 % [415].

Аномальное содержание Ir (8 мг/т), отмеченное в верхнепермском угле из шахты Zhongying на месторождении Qinglong в провинции Гуйчжоу, связывают с контактовым воздействием диабазовой интрузии с изотопным Rb/Sr возрастом 115–158 млн лет. Под влиянием тепла интрузии в пределах одного угольного пласта на протяжении немногих километров угли изменяются от суббитуминозных-В до антрацитов. Аномалия Ir в угле сопровождается сильными аномалиями элементов-примесей в пирите из угля: Pt 35 мг/т, As 260 г/т, Se 200 г/т, Mo 66 г/т. По-видимому, присутствие в углях эпигенетических высокотемпературных сульфидов и является причиной геохимической аномальности данных углей. Во всяком случае, изотопный состав серы пирита указывает на ее магматический источник ($\delta^{34}\text{S} = +1.8 \text{ ‰}$) [415].

Низкотемпературное гидротермальное обогащение

Этот тип, по-видимому, наиболее распространен, поскольку описан в России и Китае, а также, возможно, и в Канаде.

Как указывает В.В. Середин, совмещение на Павловском месторождении золото-платиноидной и редкоземельной минерализации *«выглядит не случайным, поскольку именно такая ассоциация характерна для ряда гидротермальных месторождений благородных металлов»* [245, с. 500]. В результате детальных исследований здесь установлена благороднометалльная минерализация двух разновидностей, из которых первая может быть названа ранне-эпигенетической, а вторая – поздне-эпигенетической [253, с. 50]. Подробнее генетические построения В.В. Середина, основанные на минералогических данных, излагались нами выше, в очерке «Золото» (с. 447–448).

В сильно смятом, брекчированном угле пласта № 30 на месторождении Zhijin (запад провинции Гуйчжоу) присутствует обильный жильный кварц, развитый в зонах мелкой трещиноватости. Температуру гидротермального флюида оценивают в интервале 160–220 °С. Содержания Pd и Pt в угле достигают 2100 мг/т (2.1 г/т) и 2430 мг/т (2.4 г/т). Платиноиды ассоциируют с Cu (360 г/т) и Fe (2.62 %). Несколько мощных аномалий платиноидов отмечены в других окварцованных пластах на шахтах Gaoling и Musang месторождений Quinling и Zhenfeng. Здесь содержания жильного кварца в углях составляют 4.2–12.8 % по объему. При этом в угле из шахты Musang платиноиды (Pd – до 1320 мг/т, Pt – до 30 мг/т) сопровождаются сильными аномалиями, г/т: As 230, Hg 0.29 и Se 5.8.

В той же шахте Musang, помимо окварцевания, отмечена кальцитизация углей по густой сетке трещин; толщина кальцитовых прожилков достигает здесь 5–6 см [415, р. 65]. В результате в препаратах углей содержание каль-

цита достигает 41 об.%. Изучение флюидных включений показало, что кальцит кристаллизовался при 145–172 °С. Высокие содержания платиноидов в самом кальците (до 6300 мг/т Pd и 390 мг/т Pt) означают, что они переносились в углекислом гидротермальном флюиде [415, р. 63–64].

Наконец, в углях месторождения Qinglong (шахта Gaoling), наряду с обильным жильным кварцем присутствует и эпигенетический пирит (6.7 %). Здесь зафиксирована аномалия Pt (до 420 мг/т) в сопровождении мощнейшей аномалии Pd 5180 мг/т [415, р. 63–64].

Некий «промежуточный» вариант обогащения платиноидами (сингенетичное накопление и эпигенетическое перераспределение) допускается в отношении дислоцированных мел-палеогеновых углей Канады [782]. Здесь предполагают эпигенетическое латеральное поступление в пласт Pt-носных растворов по трещиноватым зонам (месторождение Tulameen) или просачивание таких растворов через обломочные породы кровли (месторождение Quintette). Источником Pt могли послужить вулканогенные прослои в угле (тонштейны и бентониты), несущие заметное содержание Pt и Ru – в среднем 32 мг/т (максимально до 52 мг/т) и соответственно для Ru – в среднем 20 мг/т (максимально до 80). Из них металл мог выщелачиваться и затем восстанавливаться углем из грунтовых вод, циркулирующих по зонам смятия.

Данной книгой завершается обширный проект, начатый нами по совету В.В. Середина еще в 1999 г. под условным названием «Геохимия угля-2000». Его цель состояла в том, чтобы собрать, систематизировать, критически оценить и на современном уровне обобщить данные по неорганической геохимии углей, полученные за последние 15–20 лет после публикации обобщающих монографий: нашей [331], В. Валковича [781] и Д. Свейна [768]. В отличие от названных монографий, в указанном проекте было уделено большое внимание *экологической геохимии углей* – поведению содержащихся в углях технологически вредных и токсичных элементов в процессах промышленного сжигания и коксования углей¹.

По мере выполнения проекта довольно скоро стало ясно, что объем накопленного материала столь велик, что полученные результаты невозможно изложить в одной книге, поэтому авторы были вынуждены публиковать результаты в целой серии отдельных изданий. В эту серию вошла крупная монография, посвященная общетеоретическим вопросам геохимии угля [324] и ряд наиболее объемных очерков геохимии отдельных элементов-примесей (ЭП): урана [329], тория [316], германия [321], ванадия [319], мышьяка [323] и селена [326]. Наконец, обработка данных по токсичным ЭП завершилась изданием большой монографии, в которой были приведены очерки по 23 элементам [328]. Настоящая книга – непосредственное продолжение этой монографии. В нее вошли все те элементы, которые в нашей литературе принято относить к «ценным» [302, с. 96], т. е. около 40 ЭП: Li, Cs; Ag, Au; Sr, Ba; Sc, Y + REE, Ga; Ti, Zr, Hf, Sn, Nb, Ta, W, Re; Br, I; In; PGE. Для удобства читателя здесь же были приведены и краткие сведения о токсичных элементах (ибо геохимия едина и не подчиняется расчленению по чисто технологическому или конъюнктурному признаку), с уточненными (с учетом последних данных) оценками их кларков.

Новый расчет мировых средних содержаний элементов-примесей в углях – «угольных кларков» – является, как нам представляется, одним из наиболее важных результатов проделанной работы. Основой для расчетов послужила созданная М.П. Кетрис уникальная База данных по геохимии углей, насчитывающая десятки тысяч анализов по всем угольным бассейнам мира. Эта, непрерывно пополняемая новыми аналитическими данными, База позволяла быстро сформировать достаточно однородные выборки и произвести расчет выборочных средних, после чего *оценить угольный кларк как медианное содержание в совокупности выборочных средних*. Наш опыт показал, что при достаточно большом числе выборок (обычно более 50), полученная оценка кларка очень устойчива и как правило мало меняется по мере пополнения Базы новыми анализами.

¹ Эта работа была поддержана грантами УрО РАН в 2004–2006 гг.

В качестве оценки точности медианы нами использовалась величина

$$\sigma_{\text{Me}} = (Q_3 - Q_1) / 2\sqrt{n},$$

где Q_1 и Q_3 – две квартили распределения, отвечающие соответственно 1/4 и 3/4 накопленной частоты.

Хотя оценка кларка (медианы) производится аналитически, мы обязательно строили и частотный график (как правило, в логарифмическом масштабе), на котором хорошо видна степень однородности совокупности выборок средних. Большинство таких частотных графиков было приведено как в монографии по токсичным элементам [328], так и в данной книге.

В табл. 86 сведены новейшие оценки угольных кларков, по состоянию на 1 декабря 2005 г.² Полученные оценки позволяют сделать несколько содержательных сопоставлений.

Сравнение кларков-1985 с кларками-2005. В связи с появлением новых методов анализа и значительным увеличением количества цифровых данных для некоторых элементов оценки кларков-2005 существенно изменились по сравнению с оценками-1985: Li, Rb, Ag, Ti, Nb, As, Cl для *всех углей*; Cu, Be, B, Sc, Th – для *бурых*, Hg – для *каменных*; для других – также изменились, но относительно незначительно, на 20–40 % (Ga, Y, Yb, P для *всех углей*; Ba, V, Cd, Co – для *бурых*, Zn, Sc, Mo, Mn – для *каменных*); для третьих – остались в пределах точности расчетов (Sr, Ge, Zr, Sn, V, F, Cr, Ni для *всех углей*; Hg, Zn, Mo, Mn – для *бурых*, Rb, Be, B, Cu, Th – для *каменных*).

Сравнение кларков бурых и каменных углей позволяет судить о влиянии процессов термального эпигенеза (катагенеза – угольного «метаморфизма») на содержание элементов-примесей в углях, а в некоторых случаях – сделать неочевидные заключения о геохимической эволюции углеобразующей флоры (поскольку бурые угли чаще всего мезо- и кайнозойские, а каменные – палеозойские).

Бурые угли оказываются богаче каменных по содержаниям B, U и Mn. Для всех трех элементов можно предполагать вынос элементов при метаморфизме угольного ОВ. Гораздо обширнее группа элементов, обогащающая каменные угли по сравнению с бурыми. Слабые обогащения отмечены у Co, Ge, V, Pb, Se и особенно ощутимые – у Rb, Be, Zn и Ni. Только для явных сульффилов эти различия можно отнести за счет процессов гидротермального обогащения каменных углей в процессе угольного метаморфизма (или вслед за ним). Однако для литофилов и сидерофилов, таких как Be, Cr, Co, Ni такое толкование сомнительно, и нельзя исключить, что причиной различий является эволюция состава первично-растительной золы углеобразующей флоры. Выяснение этой альтернативы было бы крайне интересным и важным в аспекте проблемы «Геохимическая эволюция биосферы».

Анализ коэффициентов углефилльности. Если ранжировать значения коэффициентов углефилльности, то данные табл. 86 позволяют выде-

² В связи с указанным выше интерактивным, подвижным характером Базы данных (она как бы «колышется» по мере добавления в нее новых данных, что может привести к небольшому изменению оценки кларка, обычно в пределах одного стандарта медианы) – при публикации таблицы кларков оказывается необходимым указывать дату ее последней версии. Такова реальность 21-го века!

Таблица 86

Новые оценки кларков элементов-примесей в углях, г/т
(расчеты М.П. Кетрис по состоянию на 1 декабря 2005 г.)

| Элемент | Угли | | | Золы углей | | | Кларк осадочных пород, г/т | Зольный КК |
|--|-----------|-----------|------|------------|----------|------|----------------------------|------------|
| | Бурые | Каменные | Все | Бурые | Каменные | Все | | |
| Типичные катионогенные литофилы | | | | | | | | |
| Li | 10±1.0 | 14±1 | 12 | 49±4 | 82±5 | 66 | 33 | 2.0 |
| Rb | 10±0.9 | 18±1 | 14 | 48±5 | 110±10 | 79 | 94 | 0.84 |
| Cs | 0.98±0.10 | 1.1±0.12 | 1.0 | 5.2±0.5 | 8.0±0.5 | 6.6 | 7.7 | 0.86 |
| Tl | 0.68±0.07 | 0.58±0.04 | 0.63 | 5.1±0.5 | 4.6±0.4 | 4.9 | 0.89 | 5.5 |
| Sr | 120±10 | 100±7 | 110 | 740±70 | 730±50 | 740 | 270 | 2.7 |
| Ba | 150±20 | 150±10 | 150 | 900±70 | 980±60 | 940 | 410 | 2.3 |
| Катионо- и анионогенные литофилы с постоянной валентностью | | | | | | | | |
| Be | 1.2±0.1 | 2.0±0.1 | 1.6 | 6.7±0.5 | 12±1 | 9.4 | 1.9 | 4.9 |
| Sc | 4.1±0.2 | 3.7±0.2 | 3.9 | 23±1 | 24±1 | 23 | 9.6 | 2.4 |
| Y | 8.6±0.4 | 8.2±0.5 | 8.4 | 44±3 | 57±2 | 51 | 29 | 1.8 |
| La | 10±0.5 | 11±1 | 11 | 61±3 | 76±3 | 69 | 32 | 2.2 |
| Ce | 22±1 | 23±1 | 23 | 120±10 | 140±10 | 130 | 52 | 2.5 |
| Pr | 3.5±0.3 | 3.4±0.2 | 3.5 | 13±2 | 26±3 | 20 | 6.8 | 2.9 |
| Nd | 11±1 | 12±1 | 12 | 58±5 | 75±4 | 67 | 24 | 2.8 |
| Sm | 1.9±0.1 | 2.2±0.1 | 2.0 | 11±1 | 14±1 | 13 | 5.5 | 2.4 |
| Eu | 0.50±0.02 | 0.43±0.02 | 0.47 | 2.3±0.2 | 2.6±0.1 | 2.5 | 0.94 | 2.7 |
| Gd | 2.6±0.2 | 2.7±0.2 | 2.7 | 16±1 | 16±1 | 16 | 4.0 | 4.0 |
| Tb | 0.32±0.03 | 0.31±0.02 | 0.32 | 2.0±0.1 | 2.1±0.1 | 2.1 | 0.69 | 3.0 |
| Dy | 2.0±0.1 | 2.1±0.1 | 2.1 | 12±1 | 15±1 | 14 | 3.6 | 3.9 |
| Ho | 0.50±0.05 | 0.57±0.04 | 0.54 | 3.1±0.3 | 4.8±0.2 | 4.0 | 0.92 | 4.3 |
| Er | 0.85±0.08 | 1.00±0.07 | 0.93 | 4.6±0.2 | 6.4±0.3 | 5.5 | 1.7 | 3.2 |
| Tm | 0.31±0.02 | 0.30±0.02 | 0.31 | 1.8±0.3 | 2.2±0.1 | 2.0 | 0.78 | 2.6 |
| Yb | 1.0±0.05 | 1.0±0.06 | 1.0 | 5.5±0.2 | 6.9±0.3 | 6.2 | 2.0 | 3.1 |
| Lu | 0.19±0.02 | 0.20±0.01 | 0.20 | 1.10±0.10 | 1.3±0.1 | 1.2 | 0.44 | 2.7 |
| Ga | 5.5±0.3 | 6.0±0.2 | 5.8 | 29±1 | 36±1 | 33 | 12 | 2.8 |
| Ge | 2.0±0.1 | 2.4±0.2 | 2.2 | 11±1 | 18±1 | 15 | 1.4 | 11 |
| Катионо- и анионогенные литофилы с переменной валентностью | | | | | | | | |
| Ti | 720±40 | 890±40 | 800 | 4000±200 | 5300±200 | 4650 | 3740 | 1.2 |
| Zr | 35±2 | 36±3 | 36 | 190±10 | 230±10 | 210 | 170 | 1.2 |
| Hf | 1.2±0.1 | 1.2±0.1 | 1.2 | 7.5±0.4 | 9.0±0.3 | 8.3 | 3.9 | 2.1 |
| Th | 3.3±0.2 | 3.2±0.1 | 3.3 | 19±1 | 23±1 | 21 | 7.7 | 2.7 |
| Sn | 0.79±0.09 | 1.4±0.1 | 1.1 | 4.7±0.4 | 8.0±0.4 | 6.4 | 2.9 | 2.2 |
| V | 22±2 | 28±1 | 25 | 140±10 | 170±10 | 155 | 91 | 1.7 |
| Nb | 3.3±0.3 | 4.0±0.4 | 3.7 | 18±1 | 22±1 | 20 | 7.6 | 2.6 |
| Ta | 0.26±0.03 | 0.30±0.02 | 0.28 | 1.4±0.1 | 2.0±0.1 | 1.7 | 1.0 | 1.7 |
| Mo | 2.2±0.2 | 2.1±0.1 | 2.2 | 15±1 | 14±1 | 14 | 1.5 | 9.3 |
| W | 1.2±0.2 | 0.99±0.11 | 1.1 | 6.0±1.7 | 7.8±0.6 | 6.9 | 2.0 | 3.5 |

Окончание табл. 86

| Элемент | Угли | | | Золы углей | | | Кларк осадочных пород, г/т | Зольный КК |
|--------------------------------|---------------|---------------|--------|-------------|---------------|-------|----------------------------|------------|
| | Бурые | Каменные | Все | Бурые | Каменные | Все | | |
| U | 2.9±0.3 | 1.9±0.1 | 2.4 | 16±2 | 15±1 | 16 | 3.4 | 4.7 |
| Типичные анионогенные литофилы | | | | | | | | |
| B | 56±3 | 47±3 | 52 | 410±30 | 260±20 | 335 | 72 | 4.7 |
| P | 200±30 | 250±10 | 230 | 1200±100 | 1500±100 | 1350 | 670 | 2.0 |
| F | 90±7 | 82±6 | 88 | 630±50 | 580±20 | 605 | 470 | 1.3 |
| Cl | 120±20 | 340±40 | 180 | 770±120 | 2100±300 | 1440 | 2700* | 0.53 |
| Br | 4.4±0.8 | 6.0±0.8 | 5.2 | 32±5 | 32±9 | 32 | 44 | 0.73 |
| I | 2.3±0.4 | 1.5±0.3 | 1.9 | 13±2 | 12.2±5.4 | 12.6 | 1.1 | 11 |
| Металлы-сульфофилы | | | | | | | | |
| Cu | 15±1 | 16±1 | 16 | 74±4 | 110±5 | 92 | 31 | 3.0 |
| Ag | 0.090±0.020 | 0.100±0.016 | 0.095 | 0.59±0.09 | 0.63±0.10 | 0.61 | 0.12 | 5.1 |
| Au, мг/т | 3.0±0.6 | 4.4±1.4 | 3.7 | 20±5 | 24±10 | 22 | 6.0 | 3.7 |
| Zn | 18±1 | 28±2 | 23 | 110±10 | 170±10 | 140 | 43 | 3.3 |
| Cd | 0.24±0.04 | 0.20±0.04 | 0.22 | 1.10±0.17 | 1.20±0.30 | 1.2 | 0.80 | 1.5 |
| Hg | 0.10±0.01 | 0.10±0.01 | 0.10 | 0.62±0.06 | 0.87±0.07 | 0.75 | 0.068 | 11 |
| In | 0.021±0.002 | 0.040±0.020 | 0.031 | 0.11±0.01 | 0.21±0.18 | 0.16 | 0.043 | 3.7 |
| Pb | 6.6±0.4 | 9.0±0.7 | 7.8 | 38±2 | 55±6 | 47 | 12 | 3.9 |
| Bi | 0.84±0.09 | 1.1±0.1 | 0.97 | 4.3±0.8 | 7.5±0.4 | 5.9 | 0.26 | 23 |
| Неметаллы-сульфофилы | | | | | | | | |
| As | 7.6±1.3 | 9.0±0.7 | 8.3 | 48±7 | 46±5 | 47 | 7.6 | 6.2 |
| Sb | 0.84±0.09 | 1.00±0.09 | 0.92 | 5.0±0.4 | 7.5±0.6 | 6.3 | 1.2 | 5.3 |
| Se | 1.0±0.15 | 1.6±0.1 | 1.3 | 7.6±0.6 | 10.0±0.7 | 8.8 | 0.27 | 33 |
| Сидерофилы | | | | | | | | |
| Cr | 15±1 | 17±1 | 16 | 82±5 | 120±5 | 100 | 58 | 1.7 |
| Mn | 100±6 | 71±5 | 86 | 550±30 | 430±30 | 490 | 830 | 0.59 |
| Co | 4.2±0.3 | 6.0±0.2 | 5.1 | 26±1 | 37±2 | 32 | 14 | 2.3 |
| Ni | 9.0±0.9 | 17±1 | 13 | 52±5 | 100±5 | 76 | 37 | 2.1 |
| Pd | 0.0135±0.0057 | 0.0013±0.0022 | 0.0074 | 0.066±0.027 | 0.007±0.011 | 0.037 | | |
| Ir | 0.0024±0.0057 | 0.0014±0.0003 | 0.0019 | 0.013±0.031 | 0.0070±0.0025 | 0.010 | | |
| Pt | 0.065±0.018 | 0.0050±0.0032 | 0.035 | 0.22±0.04 | 0.038±0.018 | 0.13 | | |

* Оценки кларка Cl в осадочных породах, по А.Б. Ронову, 1980 г.

лечь следующие группы ЭП (перечислены в порядке увеличения зольных КК):

а) неуглефильные (зольные КК < 1): Cl, Mn, Br, Rb, Cs;

б) слабо или умеренно углефильные (КК 1–2): Ti, Zr, F, Cd, V, Ta, Cr, Y, Li, P;

в) углефильные (КК 2–5): Ni, Hf, Sn, La, Co, Ba, Sc, Nb, Sr, Th, Ga, Cu, REE, Zn, W, Au, In, Pb, U, B, Be;

г) высоко углефильные (КК > 5): Ag, Sb, Tl, As, Mo, I, Ge, Hg, Bi, Se.

Чем выше коэффициент углефильности, тем больше вклад в углях аутигенной фракции ЭП (представленной органической и(или) микроминеральными формами) и ниже вклад кластогенной фракции, представленной макроминеральными (например силикатными) формами элементов-примесей.

Следует заметить, что в связи с появившимися в литературе новыми средневзвешенными оценками кларков осадочных пород [68], прежние оценки углефильности для некоторых элементов изменились, иногда весьма сильно. Так, учет вклада эвапоритов в стратисферу резко повысил средневзвешенный кларк в осадочных породах галогенов – Cl и Br за счет чего они из высокоуглефильных [331] превратились в неуглефильные! Неожиданно понизились оценки углефильности Au, Cd, Y, V, U, Cr и повысилась углефильность Tl, Zn, Hf и In. Весьма проблематична, конечно, экстремальная оценка углефильности висмута, которая не имеет разумного объяснения и скорее всего обязана погрешностям оценок кларков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Адамчук И.П., Сасина В.Н., Пачаджанов Д.Н., Румянцева З.А. Геохимическая характеристика бурых витринитовых углей // Изв. АН Тадж. ССР. Отд. физ.-мат., хим. и геол. наук, 1985. № 3 (97). С. 42–47.
2. Азизов Т.М. Некоторые особенности распределения элементов-примесей в углях Алакульского месторождения // Изв. АН КазССР. Сер. геол., 1965. № 2. С. 61–67.
3. Алексеев Л.С. Роль пирокластического материала в засорении углей Буреинского бассейна минеральными примесями // Геол. и геофиз., 1960. № 5. С. 54–61.
4. Анфилов Л.В. Распределение некоторых микроэлементов в золе углей Челябинского бассейна // Тр. Ин-та геол. и геохимии УФАИ СССР, 1971. Вып. 90. С. 64–71.
5. Арбузов С.И., Маслов С.Г., Рихванов Л.П., Судыко А.Ф. Формы концентрирования золота в углях Сибири // Геология и охрана недр, 2003. № 3. С. 15–19.
6. Арбузов С.И., Ершов В.В., Поцелуев А.А., Рихванов Л.П. Редкие элементы в углях Кузнецкого бассейна. Кемерово, 2000. 248 с.
7. Арбузов С.И., Ершов В.В., Рихванов Л.П. Скандий в углях Минусинского каменноугольного бассейна // Геология угольных месторождений, 2003. Вып. 13. Екатеринбург: Урал. гос. горно-геол. акад. С. 216–231.
8. Арбузов С.И., Ершов В.В., Рихванов Л.П., Левицкий В.М. Золото в углях Минусинского каменноугольного бассейна // Изв. Томск. политех. ун-та, 2002. Т. 305, вып. 6. С. 143–165.
9. Арбузов С.И., Ершов В.В., Рихванов Л.П. и др. Редкометалльный потенциал углей Минусинского бассейна. Новосибирск: СО РАН, филиал «Гео», 2003. 347 с.
10. Арбузов С.И., Никифоров А.Ю., Рихванов Л.П., Ершов В.В. Микроэлементный состав бурых углей Талду-Дюргунского месторождения (Республика Алтай) и проблемы его освоения // Итоги и перспективы геологического изучения Горного Алтая (Матер. науч.-практ. конф. Горно-Алтайск: 24–26 мая 2000 г.). Горно-Алтайск: Алтай-Гео, 2000. С. 52–56.
11. Арбузов С.И., Поцелуев А.А., Рихванов Л.П. Редкоземельные элементы и скандий в углях Аралычевского района Кузбасса // Геол. и геофиз., 1996. № 3. С. 68–73.
12. Арбузов С.И., Рихванов Л.П., Ершов В.В. Редкометалльный потенциал углей Сибири // Геология, поиски и разведка полезных ископаемых Сибири. Томск, 2001. С. 130–147 (Изв. Томск. политехн. ун-та. Т. 301, вып. 1).
13. Арбузов С.И., Рихванов Л.П., Миронов В.С., Дубовик Н.Е. Редкометалльный потенциал углей Центральной Сибири // Состояние и проблемы геологического изучения недр и развития минерально-сырьевой базы Красноярского края: Матер. докл. науч.-практ. конф., посвящ. 60-летию Красноярской геологии (Красноярск: 7–10 октября 2003 г.). Красноярск: КНИИГТИМС, 2003. С. 175–181.
14. Бакулин Ю., Черепанов А.А. Золото и платина в золошлаковых отходах ТЭЦ г. Хабаровска // Руды и металлы, 2003. № 1. С. 60–67.
15. Балашов Ю.А. Геохимия редкоземельных элементов. М.: Наука, 1976. 268 с.
16. Баранов Ю.Е. Редкие элементы в угленосных формациях // Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов. Т. 3. М.: Наука, 1966. С. 736–755.
17. Бартошинская Е.С., Бык С.И., Казаков С.Б. Геохимическая характеристика углей нижнего карбона Львовско-Волынского бассейна // Геология и геохимия горючих ископаемых. Вып. 54. Киев: Наук. думка, 1980. С. 84–93.
18. Басков Е.А., Суриков С.Н. Гидротермы Земли. Л.: Недра, 1989. 245 с.
19. Башаркевич И.Л., Костин Ю.П., Мейтов Е.С. Средние содержания малых химических элементов в ископаемых углях // 8-й международный конгресс по органической геохимии (Москва: 10–13 мая 1977). Тез. докл. Т. 1. М.: ИГиРГИ, 1977. С. 104–105.
20. Бекярова Е., Ангелова В., Колева Д., Русчев Д. Определяне съдържанието на галий в някои български въглища и в продуктите от тяхната промишлена преработка // Годишн. ХТИ, 1961(1962). Т. 8, кн. 1. С. 153–158.
21. Белькова О.Н., Бычинский В.А., Щадов И.М., Котельников Н.В. Поведение малых элементов в процессах сжигания углей Черемховского месторождения // Уголь, 2000. № 5. С. 43–47.

22. *Беляев В.К., Педаш Е.Т., Ко Н.А.* Малые элементы в углях и вмещающих породах Шубаркольского месторождения // Разведка и охрана недр, 1989. № 11. С. 12–16.
23. *Беляев М.П., Гнеушев М.И., Гловат Я.К., Шамов О.И.* Справочник предельно-допустимых концентраций вредных веществ в пищевых продуктах и среде обитания. М.: Госстандарт, 1993. 120 с.
24. *Бернатонис В.К., Архипов В.С., Задвижков М.А. и др.* Геохимия растений и торфов Большого Васюганского болота // Большое Васюганское болото. Современное состояние и процессы развития. Томск: Ин-т оптики атмосферы СО РАН, 2002. С. 204–215.
25. *Бернатонис В.К., Архипов В.С., Тихомирова Н.О.* Подвижные формы элементов в торфах месторождения Чистое // Изв. Томск. политех. ун-та, 2002. Т. 305, вып. 6. С. 166–176.
26. *Бойко С.М., Сутурин А.Н.* Геохимия промышленных зол углей Азейского месторождения и проблемы их утилизации // Геол. и геофиз., 1994. Т. 35, № 2. С. 100–108.
27. *Бондаренко Г.П., Горшкова Г.А., Нечипоренко Г.О., Мамонтова С.А.* Экспериментальные данные о возможных механизмах накопления палладия в современных морских осадках // Бассейны черносланцевой седиментации и связанные с ними полезные ископаемые. Т. 2. Новосибирск, 1991. С. 22–23.
28. *Бордон В.Е.* Распределение элементов-прмесей в ископаемых углях Белоруссии // Изв. АН БССР. Сер. хим. н., 1973. № 56. С. 105–107.
29. *Борисенко Л.Ф., Делицын Л.М., Власов А.С.* Перспективы использования зол угольных тепловых электростанций // Лабор. и технол. исслед. минер. сырья: Обзорн. информация. Вып. 2. М.: ЗАО Геоинформмарк, 2001. 68 с.
30. *Борисова Т.Ф., Гурен Г.Ф., Комиссарова Л.Н., Шацкий В.М.* Изучение распределения галлия в угольном веществе // Хим. тверд. топлива, 1974. № 4. С. 33–36.
31. *Борисова Т.Ф., Гурен Г.Ф., Комиссарова Л.Н., Шацкий В.М.* Распределение скандия в угольном веществе // Хим. тверд. топлива, 1974. № 5. С. 10–13.
32. *Боровик С.А., Ратынский В.М.* Олово в углях Кузнецкого бассейна // Докл. АН СССР, 1944. Т. 45, № 3. С. 128–129.
33. *Боушка В., Гонек И.* О концентрации элементов-прмесей в твердых каустобиолитах угольного ряда некоторых областей Чехословакии // Минералог. сб. Львовск. ун-та, 1962. № 16. С. 334–342.
34. *Бояджиев Г., Николов Здр., Ненов Н., Стефанов Г.* Елменти-прмеси в пепелта на въглища от Добруджанския басейн // Изв. Геол. ин-та Бълг. АН. Сер. геохим., минер. и петрогр., 1971. Т. 20, вып. 2. С. 31–44.
35. *Брюшков В.И., Ворохова Л.А.* О перераспределении химических элементов в зоне поверхностного выветривания углей // Вопросы геологии коры выветривания Казахстана. Вып. 1. Алма-Ата: Казахск. н.-и. ин-т минеральн. сырья, 1972. С. 165–169.
36. *Бувалкин А.К., Азизов Т.М.* Микроэлементы в породах и углях нижнемезозойских отложений Майкобенского бассейна и их значение для палеогеографии // Изв. АН КазССР. Сер. геол., 1963, вып. 4 (55). С. 41–57.
37. *Бурксер Е.С., Кондогулин В.В., Капустин Н.П., Потапов П.П.* Радиоактивность каменных углей Кузнецкого бассейна // Укр. хим. ж. Техн. часть, 1934. Т. 9, кн. 3–4. С. 441–445.
38. *Бурксер Е.С., Шапиро Я.М., Бронштейн К.Г.* Радиоактивность каменных углей и антрацитов Донецкого бассейна // Укр. хим. ж. Техн. часть, 1929. Т. 4, кн. 2. С. 95.
39. *Бурьянов А.В.* Некоторые закономерности накопления редких элементов в бурых углях одного из регионов Дальнего Востока и связь металлоносности углей с металлогенией региона // Материалы 7-й конф. молодых ученых. Горючие ископаемые. М.: ВИНТИ, 1980. № 3828–80 ДЕП. С. 28–36.
40. *Бутан В.А., Сазонов А.М., Шорохов В.П., Косарев В.В.* Угли Канско-Ачинского бассейна и продукты их сжигания как «нетрадиционные виды полезных ископаемых» // Уголь, 2000. № 6. С. 55–57.
41. *Буцик Л.А., Дербаремдикер М.М., Королев Д.Ф.* Некоторые особенности распределения молибдена, вольфрама и титана в угленосных отложениях // Вопросы геологии северо-западного сектора Тихоокеанского пояса. Владивосток: ДВФ СО АН СССР, 1966. С. 166–168. (Тез. докл. на годичн. сессии ДВФ СО АН СССР за 1965 г.)
42. *Бушинский Г.И.* Условия накопления сидеритов, вивианитов и бурых железняков в болотах Белоруссии // Бюл. Моск. о-ва испыт. природы. Отд. геол., 1946. Т. 21, вып. 3. С. 65–82.
43. *Быкадоров В.С., Вялов В.И., Подкаменный А.А., Шибанов В.И.* Улугхемский бассейн и другие бассейны Республики Тыва // Угольная база России. Т. III. Угольные бассейны и месторождения Восточной Сибири. Южная часть. М.: ООО Геоинформмарк, 2002. С. 270–363.

44. *Быкадоров В.С., Гаврилин К.В., Озерский А.Ю.* Канско-Ачинский бассейн // Угольная база России. Т. III. Угольные бассейны и месторождения Восточной Сибири. Южная часть. М.: ООО Геоинформмарк, 2002. С. 32–173.
45. *Валиев Ю.Я., Вольнов Б.А., Пачаджанов Д.Н., Гофен Г.И.* О нахождении золота в юрских углях горного обрамления Таджикской депрессии и его поисковом значении // Геохимия, 2002. № 1. С. 105–108.
46. *Валиев Ю.Я., Гофен Г.И., Пачаджанов Д.Н.* Элементы-примеси в юрских антрацитах Назар-Айлоксского месторождения (Центральный Таджикистан) // Геохимия, 1993. № 2. С. 243–251.
47. *Варшал Г.М., Кощеева И.Я., Велюханова Т.К. и др.* Сорбция тяжелых металлов и изотопных носителей долгоживущих радионуклидов на гуминовой кислоте. Сообщение I. Сорбция цезия (I), стронция (II), церия (III), рутения (IV) на гуминовой кислоте // Геохимия, 1996. № 11. С. 1107–1112.
48. *Велюханова Т.К., Варшал Г.М., Баранова Н.Н., Колотов В.П.* О содержании и формах нахождения золота в природных водах // Химический анализ морских осадков. М.: Наука, 1988. С. 74–92.
49. *Вернадский В.И.* Заметки о распространении химических элементов в земной коре. IV. О распространении индия // Изв. Акад. наук, 1911. Т. 5, № 3. С. 187–193.
50. *Вернадский В.И.* Заметки о распространении химических элементов в земной коре. VII. Висмут в земной коре // Изв. Акад. наук, 1916. Т. 10, № 15. С. 1323–1342.
51. *Вершкова О.В., Краснова В.С., Салтыкова В.С., Первухина А.Е.* Галлий. М.: АН СССР, 1960, 146 с.
52. *Виноградов А.П.* О причинах высокого содержания титана в бокситах (в связи с вопросом о генезисе бокситов) // Изв. АН СССР. Сер. геол., 1957. № 4. С. 98–103.
53. *Винокуров С.Ф., Копорулин В.И., Стукалова И.Е.* Лантаноиды в неметаллоносных углях и вмещающих нижнемеловых отложениях Зырянского бассейна (В. Сибирь): распределение и геохимическое значение // Проблемы литологии, геохимии и рудогенеза осадочного процесса. Т. 1: Материалы к I-му Всероссийскому литологическому совещанию. М.: Геос, 2000. С. 159–161.
54. *Винокуров С.Ф., Копорулин В.И., Стукалова И.Е.* Редкоземельные элементы в угленосных отложениях: особенности распределения и геохимическое значение // Литол. и полезн. ископ., 2002. № 5. С. 516–524.
55. *Волков Н.А., Луцкий В.И., Четвериков С.Д.* Минеральные образования в пласте угля «Средний» Карагандинского каменноугольного бассейна // Разведка недр, 1934. № 2. С. 31–33.
56. *Володарский И.Х., Жаров Ю.Н., Ратынский В.М.* О характере распределения галлия в ископаемых углях и продуктах их сжигания // Хим. тверд. топлива, 1976. № 6. С. 18–21.
57. *Вялов В.И., Гальчиков В.В.* Распределение некоторых элементов-примесей в донбасском антраците по данным рентгеноспектрального микроанализа // Хим. тверд. топлива, 1997. № 3. С. 95–100.
58. *Вялов В.И., Голицын А.М., Андросов Б.Н.* Ценные компоненты в углях и графитах // Угольная база России. Т. 4. Угольные месторождения Восточной Сибири (Тунгусский, Таймырский бассейны, месторождения Забайкалья). Таймырский угольный бассейн. М.: ЗАО «Геоинформмарк», 2001. С. 213–215.
59. *Гафуров Ш.З., Ларочкина И.А., Тимофеев А.А., Хасанов Р.Р.* Попутные компоненты в углях // Угольная база России. Т. 1. Угольные бассейны и месторождения Европейской части России (Северный Кавказ, Восточный Донбасс, Подмосковный, Камский и Печорский бассейны, Урал). Камский угольный бассейн. М.: ЗАО «Геоинформмарк», 2000. С. 156–157.
60. *Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР. Т. 1–12.* М.: Недра, 1963–1978 гг.
61. *Гинзбург А.И.* Особенности петрографического состава палеогеновых бурых углей Европейской части СССР и распределение в них микроэлементов // Материалы по геологии и петрографии углей СССР. Л, 1968. С. 264–279. (Тр. ВСЕГЕИ. Т. 132).
62. *Глушнев С.В., Жаров Ю.Н., Малышева О.Д., Носовский М.П.* О возможности получения галлия из ископаемых углей // Химия и переработка топлива. М., 1974. С. 184–188. (Тр. Ин-та горюч. ископ. министерства угольной пром-ти СССР. Т. 30, вып. 1).
63. *Голицын М.В., Лятыф-Заде Я.А.* Карагандинский угольный бассейн. Редкие и рассеянные элементы в бурых углях // Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР. Т. 5, кн. 1. М.: Недра, 1973. С. 273–280.

64. Головина В.В., Еремина А.О., Щипко М.Л. Микроэлементы в воде золошлакоотвала Березовской ГРЭС-1 // VI конф. «Аналитика Сибири и Дальнего Востока – 2000». Тез. докл. (Новосибирск, 21–24 ноября 2000). Новосибирск: Ин-т катализа СО РАН, 2000. С. 405–406.
65. Головкин В.А. К распределению малых элементов в каменноугольных отложениях центральных областей // Докл. АН СССР, 1960. Т. 132, № 4. С. 911–914.
66. Гордон С.А., Гурен Г.Ф., Комиссарова Л.Н., Шацкий В.М. О характере распределения скандия в угле // Исследование по химии горных пород. М.: Недра, 1968. С. 32–37.
67. Гордон С.А., Сапрыкин Ф.Я. Распределение германия и галлия в буром угле // Научн. тр. Моск. горн. ин-та, раб. каф. химии, 1959. Сб. 27. С. 13–24.
68. Григорьев Н.А. Среднее содержание химических элементов в горных породах, составляющих верхнюю часть континентальной коры // Геохимия, 2003. № 7. С. 785–792.
69. Гуляева Л.А., Иткина Е.С. Галогены и ванадий, никель и медь в углях // Геохимия, 1962. № 4. С. 345–355.
70. Гурен Г.Ф., Комиссарова Л.Н., Менковский М.А., Шацкий В.М. О характере распределения скандия и фосфора в угле // Хим. тверд. топлива, 1968. № 6. С. 148–151.
71. Дзюба С.М., Лепкий С.Д. Золотоносность терригенных отложений и угольных пластов Донецкого бассейна // Состав, происхождение и размещение осадочных пород и руд: Матер. 3-го Респ. литологич. совещ. Киев: Наук. думка, 1981. С. 164–168.
72. Добролюбовский О.К. Об участии соединений скандия в окислительно-восстановительных процессах, происходящих в растениях // Докл. АН СССР, 1962. Т. 144, № 5. С. 1174–1177.
73. Дутова Е.М. Гидрогеохимия зоны гипергенеза Алтае-Саянской складчатой области: Автореф. дис. ... докт. геол.-мин. н. Томск: Томский политехн. ун-т, 2005. 46 с.
74. Евдокимов А.П., Озёрский А.Ю., Пацук С.В. Особенности распределения некоторых сопутствующих элементов в углях месторождений Канско-Ачинского бассейна // Геология угольных месторождений. Межвуз. науч. темат. сб. Вып. 14. Екатеринбург: Уральск. гос. горн. ун-т, 2004. С. 228–238.
75. Егоров А.П., Лактионова Н.В., Борц Н.М. Микроэлементы в углях Нерюнгринского месторождения // Уголь, 1981. № 6. С. 51–52.
76. Егоров А.П., Лактионова Н.В., Попинако Н.В., Новоселова И.В. Поведение некоторых микроэлементов ископаемых углей при сжигании на ТЭЦ // Теплоэнергетика, 1979. № 2. С. 22–25.
77. Еришов В.М. О характере связи германия с органическим веществом в ископаемых углях // Геохимия, 1958. № 6. С. 605–606.
78. Ескенази Г. Геохимия на елементи-примеси в български въглищни находища: Дис. ... докт. геол.-мин. наук. Т. 1. София: Софийск. ун-т, 1990. 323 с.
79. Ескенази Г.М. Индий в углях бассейна Марица-Восток // Годишн. Софийск. ун-та, 1982. Т. 72, кн. 1. Геология. С. 219–228.
80. Ескенази Г. Модельные опыты о форме связи индия в углях // Годишн. Софийск. ун-та. Геол.-геогр. фак., 1981. Т. 71, кн. 1. С. 235–240.
81. Ескенази Г. Некоторые аспекты геохимии титана в процессе углеобразования // Годишн. Софийск. ун-та. Геол.-геогр. фак., 1972/1973. Т. 65, кн. 1. Геология. С. 177–199.
82. Ескенази Г. О геохимии галлия в процессе углеобразования // Годишн. Софийск. ун-та. Геол.-геогр. фак., 1966/1967, 1969. Т. 61, кн. 1. Геология. С. 321–348.
83. Ескенази Г. Редки земи и скандий в гагатните въглища от Плевенско // Годишн. Софийск. ун-та. Геол.-геогр. фак., 1963/1964, 1965. Т. 58, кн. 1. Геология. С. 235–245.
84. Ескенази Г. Скандий в болгарских углях // Годишн. Софийск. ун-та. Геол.-геогр. фак. Геология, 1996. Т. 89, кн. 1. С. 205–217.
85. Ескенази Г. Экспериментальные исследования формы связи серебра в углях // Годишн. Софийск. ун-та. Геол.-геогр. фак., 1973/1974. Т. 66, кн. 1. Геология. С. 279–284.
86. Ескенази Г., Минчева Е. Геохимическая характеристика углей Елковского бассейна // Годишн. Софийск. ун-та. Геол.-геогр. фак., 1994. Т. 84, кн. 1. С. 65–84.
87. Ескенази Г., Петров П., Симеонова В. Вольфрамоносность углей угольных месторождений Болгарии // Geol. Balcan., 1982. Vol. 12, № 1. С. 99–114.
88. Ескенази Г., Чубриев З. Элементы-примеси в углях месторождения Пирин // Списание Бълг. геол. д-во, 1984. Год. 45, кн. 1. С. 56–72.
89. Жаров Ю.Н., Мейтов Е.С., Шарова И.Г. Ценные и токсичные элементы в товарных углях России: Справочник. М.: Недра, 1996. 239 с.
90. Желинский В.М., Митронов Д.В. О роли вулканизма в формировании мощных угольных пластов Эльгинского месторождения Южно-Якутского бассейна // Литология неф-

- тегазоносных и угленосных отложений Якутии: Сб. науч. тр. Якутск: ЯНЦ СО РАН, 1990. С. 110–116.
91. *Зарицкий П.В.* Находка миллерита в нижнекаменноугольных отложениях Донецкого бассейна // Докл. АН СССР, 1972. Т. 203, № 1. С. 188–191.
 92. *Зильберминц В.А., Безруков П.Л.* О распространении ванадия в мезозойских угленосных отложениях Южного Урала // Изв. АН СССР. Отд. мат. и естеств. наук. Сер. геол., 1936. № 2–3. С. 397–419.
 93. *Зильберминц В.А., Кострыкин В.М.* О распространении ванадия в ископаемых углях // Тр. ВНИИ минеральн. сырья, 1936. Вып. 87. 18 с.
 94. *Зильберминц В.А., Русанов А.К.* Распространение бериллия в ископаемых углях // Докл. АН СССР, 1936. Т. 2, № 1. С. 27–31.
 95. *Иванов В.В.* Экологическая геохимия элементов: Справочник. Кн. 3. Редкие *p*-элементы. М.: Недра, 1996. 352 с.
 96. *Иванов В.В.* Экологическая геохимия элементов: Справочник. Кн. 5. Редкие *d*-элементы. М.: Экология, 1997. 575 с.
 97. *Игнатов П.А., Лыхин А.Г., Жижин А.Д. и др.* Экогеохимические особенности угольных месторождений Мосбасса // Руды и металлы, 1995. № 4. С. 107–117.
 98. Инструкция по изучению и оценке попутных твердых полезных ископаемых и компонентов при разведке месторождений угля и горючих сланцев. М.: Недра, 1987. 136 с.
 99. *Иткина Е.С.* К вопросу о геохимии галлия в осадочных породах // Микроэлементы в каустобиолитах и осадочных породах. М.: Наука, 1965. С. 74–90.
 100. *Иткина Е.С.* Распространение йода и брома в отложениях угленосного горизонта Саратовского Поволжья // Докл. АН СССР, 1955. Т. 101, № 3. С. 521–523.
 101. *Каширцев В.А., Зуева И.Н., Сукнев В.С. и др.* Парагенетические ассоциации редкоземельных элементов в мезозойских углях северной части Ленского бассейна // Отеч. геология, 1999. № 4. С. 65–68.
 102. *Кизильштейн Л.Я.* Геохимия тяжелых металлов в углях: экологический аспект // Геохимия, 1998. № 8. С. 848–853.
 103. *Кизильштейн Л.Я.* О связи германия и некоторых других элементов с угольным веществом // Матер. 3-й научн. конф. аспирантов Ростовского ун-та. Ростов-на-Дону, 1961. С. 228–232.
 104. *Кизильштейн Л.Я.* Экогеохимия элементов-примесей в углях. Ростов-на-Дону: СК НЦ ВШ, 2002. 296 с.
 105. *Кизильштейн Л.Я., Гофман Н.Г.* Реконструкция условий pH и окислительно-восстановительного потенциала древних торфяников // Хим. тверд. топлива, 1970. № 4. С. 49–57.
 106. *Кизильштейн Л.Я., Калашиников А.С.* Магнетитовые микрошарики из золы-уноса пылеугольного сжигания на ТЭС // Хим. тверд. топлива, 1991. № 6. С. 128–134.
 107. *Кизильштейн Л.Я., Перетягко А.Г., Гофен Г.И.* Концентрирование элементов-примесей в углях с позиций концепции жестких и мягких кислот и оснований // Хим. тверд. топлива, 1989. № 2. С. 132–138.
 108. *Кириллов Е.И.* О содержании в золе углей Кизеловского бассейна элементов-примесей и некоторых закономерностях в их распределении // Информ. бюл. Уральск. геол. упр., 1958. № 5–6. С. 38–43.
 109. *Кисляков Я.М., Щеточкин В.Н.* Гидрогенное рудообразование. М.: Геоинформмарк, 2000. 608 с.
 110. *Китаев И.В.* Возможность применения золы углей Дальнего Востока как микроэлементных удобрений // I Всес. совещ. «Геохимия техногенеза» (Иркутск: 29–31 окт. 1985). Т. 1. Тез. докл. Иркутск, 1985. С. 200–203.
 111. *Китаев И.В.* Золообразующие и малые элементы углей Дальнего Востока. Владивосток: ДВО АН СССР, 1989. 138 с.
 112. *Китаев И.В.* Распределение некоторых редких элементов в углях Буреинского и Тырминского бассейнов // Вопросы литологии и геохимии вулканогенно-осадочных образований юга Дальнего Востока. Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1971. С. 193–207.
 113. *Китаев И.В., Михайлов М.А.* Геохимические закономерности распределения золота и серебра в осадочных породах и углях // Геохимия и минералогия осадочных комплексов Дальнего Востока. Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1979. С. 57–76.
 114. *Китаев И.В., Михайлов М.А.* К формационно-геохимической характеристике мезозойских отложений Буреинского прогиба // Осадочные и вулканогенно-осадочные формации Дальнего Востока. Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1968. С. 97–103.

115. Клер В.Р. Ванадий, хром, кобальт, никель / В.Р. Клер, Г.А. Волкова, Е.М. Гурвич и др. Металлогения и геохимия угленосных и сланцесодержащих толщ СССР. Геохимия элементов. М.: Наука, 1987. С. 97–111.
116. Клер В.Р. Изучение сопутствующих полезных ископаемых при разведке угольных месторождений. М.: Недра, 1979. 272 с.
117. Клер В.Р. Концентрация малых элементов в углях и угленосных формациях / В.Р. Клер, В.Ф. Ненахова, Ф.Я. Сапрыкин и др. Металлогения и геохимия угленосных и сланцесодержащих толщ СССР. Закономерности концентрации элементов и методы их изучения. М.: Наука, 1988. С. 67–142.
118. Клер В.Р., Волкова Г.А., Гурвич Е.М. и др. Металлогения и геохимия угленосных и сланцесодержащих толщ СССР. Геохимия элементов. М.: Наука, 1987. 239 с.
119. Клер В.Р., Ненахова В.Ф. Парагенетические комплексы полезных ископаемых сланцесодержащих и угленосных толщ. М.: Наука, 1981. 175 с.
120. Климанов Е.В. Золото и платиноиды в Ангренском каолино-буроугольном месторождении: форма нахождения, условия накопления, перспективы освоения // Проблемы рудных месторождений и повышения эффективности геологоразведочных работ. Ташкент, 2003. С. 308–310.
121. Ковалев В.А., Генералова В.А. Взаимодействие гумусовых кислот с элементами-гидролизатами // Материалы семинара по геохимии гипергенеза и коры выветривания. Минск: АН БССР, 1969. С. 91–99.
122. Ковалев В.А., Жуховицкая А.А. Фосфор в болотной среде. Минск: Наука и техника, 1976. 144 с.
123. Ковалевский А.Л. Биогеохимические поиски рудных месторождений. М.: Недра, 1974. 144 с.
124. Ковалевский А.Л., Прокопчук С.И. Биолиты в растениях и их роль в геохимии зоны гипергенеза // Геохимические барьеры в зоне гипергенеза: Междунар. симпоз., посвящ. памяти проф. А.И. Перельмана (Москва, Россия: 25–29 окт. 1999). Тез. докл. М: 1999. С. 101–104.
125. Королев Д.Ф., Дербаремдикер М.М. Геохимические особенности распределения молибдена и вольфрама на одном из месторождений бурых углей // Докл. АН СССР, 1966. Т. 168, № 5. С. 1170–1172.
126. Коростылев П.Г., Андриенко Г.В., Андриенко С.В. и др. Металлоносность Синегорского каменноугольного месторождения // Геология и горное дело в Приморье в прошлом, настоящем и будущем. Тез. докл. конф., посвящ. 300-летию Приказа рудокопных дел и 50-летию геологической службы Приморского края (Владивосток, 6–7 апр., 2000). Владивосток: Дальнаука, 2000. С. 45–47.
127. Кортенски Й. Элементи-примеси в въглищата от находище Сухострел // Списание Бълг. геол. д-во, 1989. Год. I, кн. 3. С. 84–92.
128. Кортенски Й. Элементи-примеси в пепелта от въглища от Софийския плиоценски басейн // Списание Бълг. геол. д-во, 1986. Год. XLVII, кн. 2. С. 165–172.
129. Кортенски Й. Закономерности в присъствието и разпределението на елементите-примеси във въглищата от Карловския басейн // Годишн. Минно-геол. ун-т, 1991. Т. XXXVII, св. IV. С. 249–259.
130. Кортенски Й. Пепелообразуващи елементи и елементи-примеси в лигнитите от Западно-маришкия басейн // Годишн. Минно-геол. ун-т, 1994. Т. 40, св. I. С. 123–131.
131. Кортенски Й., Бакърджиев С. Элементи-примеси във въглищата от Белобрещкия басейн // Годишн. Висш. мин.-геол. ин-т, 1989. Т. XXXV, св. I. С. 181–193.
132. Кортенски Й., Бакърджиев С., Йорданов К. Геохимични особености на въглищата от Самоковския басейн и сопоставка с останалите басейни от Софийската провинция // Годишн. Минно-геол. ун-т, 1992. Т. 38, св. I. С. 173–188.
133. Кортенски Й., Бакърджиев С., Стойнева А. Геохимични асоциации елементи-примеси във въглищата от Пернишкия басейн // Списание Бълг. геол. д-во, 1993. Год. LIV, кн. 1. С. 37–47.
134. Кортенски Й., Близнаков А. Элементи-примеси от въглищата от Кюстендилския басейн // Годишн. Висш. мин.-геол. ин-т, 1988. Т. XXXIV, св. I. С. 311–323.
135. Кортенски Й., Попов К. Разпространение на редкоземните и радиоактивните елементи във въглищата от Софийския басейн // Годишн. Минно-геол. ун-т, 1994. Т. 40, св. I. С. 133–140.
136. Кортенски Й., Попов К., Купенов А. Минералого-геохимични особености на лигнитите от Станянския басейн и съпоставка с останалите басейни от Софийската въглищна провинция // Годишн. Минно-геол. ун-т, 1999. Т. 42, св. I. С. 59–64.

137. Костин Ю.П., Витовтова В.М., Шарова И.Г. Современное германиевое оруденение торфяников, образующихся в районах развития термальных вод // Металлогения осадочных и осадочно-метаморфических пород. М.: Наука, 1973. С. 195–200.
138. Костин Ю.П., Мейтов Е.С. К генезису месторождений высокогерманиеносных углей и критериям их поисков // Изв. АН СССР. Сер. геол., 1972. № 1. С. 112–119.
139. Коченов А.В., Крештапова В.Н. Редкие и рассеянные элементы в торфах северной части Русской платформы // Геохимия, 1967. № 3. С. 330–340.
140. Кочетков О.С. Концентрации малых и редких металлов в биолитах из девонских отложений Среднего, Северного Тимана и полуострова Канин // Изв. АН СССР. Сер. геол., 1966. № 3. С. 25–35.
141. Кощеева И.Я., Тютюнник О.А., Чхетия Д.Н., Кригман Л.В. Осмий в углях Норильского района // Геология, генезис и вопросы освоения комплексных месторождений благородных металлов: Матер. Всерос. симп. (Москва, 20–22 ноября, 2002). М.: СВЯЗЬ-ПРИНТ, 2002. С. 170–173.
142. Крайнов С.Р. Геохимия редких элементов в подземных водах. М.: Недра, 1973. 295 с.
143. Крюкова В.Н., Вязова Н.Г., Латышев В.П. Распределение скандия в веществе углей Восточной Сибири // Хим. тверд. топлива, 2001. № 3. С. 73–77.
144. Крюкова В.Н., Парамонова Т.Г., Вязова Н.Г. Латышев В.П. Стронций в бурых углях Ирша-Бородинского и Березовского месторождений Канско-Ачинского бассейна, Хандинского и Азейского месторождений Иркутской области // Химия тверд. топлива, 2000. № 4. С. 80–84.
145. Кузнецов В.А., Генералова В.А. Исследование сорбционных свойств гидроксидов железа, марганца, титана, алюминия и кремния по отношению к ^{90}Sr и ^{137}Cs // Радиохимия, 2000. Т. 42, № 2. С. 154–157.
146. Кузнецов В.А., Генералова В.А. Радионуклиды и коллоидные соединения титана в ландшафтах // Литасфера, 1999. № 10–11. С. 118–124.
147. Кузнецова В.В., Сауков А.А. О возможных формах нахождения молибдена и рения в углях Средней Азии // Геохимия, 1961. № 9. С. 750–756.
148. Кузьмин В.И., Паишков Г.Л., Кузьмина В.Н. и др. Солянокислая схема извлечения скандия из зол сжигания углей Бородинского угольного разреза // Редкоземельные металлы: Переработка сырья, производство соединений и материалов на их основе. Тез. докл. междунар. конф. Красноярск, 1995. С. 103–104.
149. Ларина Н.А., Касаточкин В.И. Ионный обмен и строение гуминовых кислот // Почвоведение, 1957. № 9. С. 28.
150. Леонов С.Б., Федотов К.В., Сенченко А.Е. Промышленная добыча золота из золошлаковых отвалов тепловых электростанций // Горн. журнал, 1998. № 5. С. 67–68.
151. Лихачев В.В. Редкометальность бокситоносной коры выветривания Среднего Тимана. Сыктывкар: Коми НЦ Уро РАН, 1993. 224 с.
152. Ломашов И.П., Лосев Б.И. Германий в ископаемых углях. М.: АН СССР, 1962. 258 с.
153. Лосев Б.И., Некрасова З.Д., Васильева И.В. Влияние обработки органическими кислотами углей на распределение бериллия и галлия в продуктах пиролиза // Хим. тверд. топлива, 1973. № 2. С. 147–149.
154. Максимова М.Ф., Шмариович Е.М. Рений в инфильтрационных урано-угольных месторождениях // Геол. рудн. месторождений, 1982. Т. 24, № 3. С. 71–78.
155. Мальцева Г.Д., Белькова О.Н., Леонов С.Б., Котельников Н.В. Геохимическая характеристика угольных шламов Сафроновской обогатительной фабрики (Черемхово) // Изв. высш. учебн. завед. Геол. и разведка, 1999. № 2. С. 47–53.
156. Малыга Д.П. К геохимии рассеянных никеля и кобальта в биосфере // Тр. Биогеохим. лаборатории АН СССР, 1946. № 8. С. 73–142.
157. Манская С.М., Дроздова Т.В. Геохимия органического вещества. М.: Наука, 1964. 315 с.
158. Матухина В.Г., Попова М.В. Геохимические особенности минералообразования в болотной среде (на примере Западной Сибири) // Проблемы геологии, рудогенеза и минерации Сибири. Сб. науч. тр. Сиб. НИИ геол., геофиз. и минерал. сырья. Новосибирск: СНИИГГиМС, 2000. С. 139–148, 166.
159. Матухина В.Г., Попова М.В., Малышко Л.Д. Процессы вторичного минералообразования в торфяных залежах на территориях, сопредельных с горным обрамлением // Отч. геол., 1996. № 5. С. 65.
160. Матухина В.Г., Попова М.В., Никитина Е.А. Средние содержания химических элементов в болотных образованиях юга Западной Сибири // Проблемы геологии и географии

- Сибири: Матер. науч. конф. (Томск, 2–4 апр. 2003). Томск: Томский ун-т, 2003. С. 96–98 (Вестник Томск. ун-та. Приложение № 3 (III)).
161. *Медведев Я.В., Седых А.К., Челпанов В.А.* Ханкайский угольный бассейн // Угольная база России. Т. V. Кн. 1. Угольные бассейны и месторождения Дальнего Востока (Хабаровский край, Амурская область, Приморский край, Еврейская А.О.). М.: ЗАО «Геоинформмарк», 1997. С. 174–220.
 162. *Мейтов Е.С.* Металлоносность углей // Угольная база России. Т. 4. Угольные месторождения Восточной Сибири (Тунгусский, Таймырский бассейны, месторождения Забайкалья). Угольные месторождения Забайкалья. М.: ЗАО «Геоинформмарк», 2001. С. 293–301.
 163. *Менковский М.А., Комиссарова Л.Н., Гурен Г.Ф., Шацкий В.М.* Распределение скандия в продуктах кислотной деминерализации каменного угля // Исследования по химии горных пород. М.: Недра, 1968. С. 38–42.
 164. *Меняйлов И.А., Никитина Л.П., Шапарь В.Н.* Геохимические особенности эксгальций Большого трещинного Толбачинского извержения. М.: Наука, 1980. 235 с.
 165. *Мигдисов А.А.* Геохимия титана в гумидном бассейне осадконакопления // Химия земной коры. Т. 1. М.: АН СССР, 1963. С. 336–351.
 166. *Мигдисов А.А., Борисенко Л.А.* К геохимии галлия в гумидном литогенезе // Геохимия, 1963. № 12. С. 1067–1081.
 167. *Минчев Д., Ескенази Г.* Германий и други микрокомпоненти във пепелта на Белоградчиките въглища // Списание Бълг. геол. д-во, 1963. № 3. С. 299–306.
 168. *Минчев Д., Ескенази Г.* Германий и други редки елементи в пепелта на Чукуровските въглища // Годишн. Софийск. ун-та. Биол.-геол.-геогр. фак. 1959/1960, 1961. Т. 54, кн. 2. Геология. С. 83–109.
 169. *Минчев Д., Ескенази Г.* Елементи-примеси във въглищните басейни на България: Германий и други елементи-примеси във въглищата от Вълчеполското находище – Източни Родопи // Годишн. Софийск. ун-та. Геол.-геогр. фак. 1964/1965, 1966. Т. 59, кн. 1. Геология. С. 357–372.
 170. *Минчев Д., Ескенази Г.* Елементи-примеси във въглищните басейни на България: Германий и други елементи-примеси във въглищата от Пчеларовското находище – Източни Родопи // Годишн. Софийск. ун-та. Геол.-геогр. фак. 1963/1964, 1965. Т. 58, кн. 1. Геология. С. 245–262.
 171. *Минчев Д., Ескенази Г.* Елементи-примеси във въглищните басейни на България: Елементи-примеси във въглищата от басейна Марица-Изток // Годишн. Софийск. ун-та. Геол.-геогр. фак., 1971/1972, 1972. Т. 64, кн. 1. С. 263–291.
 172. *Назаренко В.А.* Содержание ванадия, бериллия и бора в золах некоторых каменных углей // Тр. Биогеохим. лаборатории АН СССР, 1937. Т. 84, № 4. С. 265–270.
 173. *Нечаев Ю.А., Финкель Б.С.* Микроэлементы в некоторых торфяниках Пермской области // Бюл. научно-технич. информ. ВИМС, 1963. № 6, 50 ш. С. 14–15.
 174. *Николаева Э.П.* О парагенезисе германия и вольфрама в буром угле // Узб. геол. ж., 1967. № 1. С. 22–26.
 175. *Новоселов М.М., Середин В.В., Шпирт М.Я.* Сорбция циркония на углях // Хим. тверд. топлива, 1996. № 1. С. 78–81.
 176. *Озерский А.Ю.* Минусинский бассейн. 7. Геоэкологические условия // Угольная база России. Т. III. Угольные бассейны и месторождения Восточной Сибири. Южная часть. М.: ООО Геоинформмарк, 2002. С. 209–213.
 177. *Озерский А.Ю., Удин К.В.* Распределение радионуклидов в почве на участке гидроотвалов Березовской ГРЭС-1 // Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека. Матер. II Междунар. конф. (Томск, 18–22 октября 2004 г.). Томск: Тандем-Арт, 2004. С. 453–456.
 178. *Онуфриенко И.П., Солодовникова Р.С.* Влияние гумуса на поведение микрокомпонентов в природных водах. Сообщение 1 // Тр. Томск. ун-та, 1961. Т. 170. Вопросы химии. Вып. 2. С. 163–169.
 179. *Осокин П.В.* О распределении элементов-примесей в углях Северной Монголии и Южного Забайкалья // Литол. и полезн. ископ., 1993. № 2. С. 113–119.
 180. *Осокин П.В.* Элементы-примеси в бурых углях одного месторождения Центральной Монголии // Вопросы геологии Прибайкалья и Забайкалья. Вып. 10, № 3 (5). Чита: Забайкальск. фил. Геогр. о-ва СССР, 1968. С. 144–146.
 181. *Охотников В.Н., Калинин Е.П.* Вольфрамовая минерализация Полярного Урала. Экзогенные проявления вольфрама / Н.П. Юшкин, М.В. Фишман, Б.А. Голдин и др. Метал-

- логенический очерк вольфрамовой минерализации севера Урала. Л.: Наука, 1972. С. 150–154.
182. Павлов А.В. Вещественный состав золы углей некоторых районов Западного Шпицбергена // Уч. зап. НИИГА. Региональн. геол., 1966. Вып. 8. С. 128–136.
 183. Павлов А.В. Углистые включения юрско-меловых угленосных отложений Алдано-Чульманского района // Литол. и полезн. ископаемые, 1967. № 2. С. 69–78.
 184. Павлов А.В., Клитина Л.В., Евдокимова Н.К. О метаморфизме углей стурвольской свиты острова Шпицберген // Геология осадочного архипелага Свальбард: Сб. науч. тр. Л.: НИИГА, 1980. С. 100–109.
 185. Павлова Л.С., Тимофеев А.А. Попутные полезные ископаемые и элементы-примеси в углях // Угольная база России. Т. 1. Угольные бассейны и месторождения Европейской части России (Северный Кавказ, Восточный Донбасс, Подмосковский, Камский и Печорский бассейны, Урал). Подмосковский бассейн. М.: ЗАО «Геоинформмарк», 2000. С. 120–121.
 186. Пактер М.К., Перишин А.В., Пенчук Л.А. и др. Галлий в углях и продуктах коксования // Хим. тверд. топлива, 1974. № 1. С. 44–47.
 187. Памяти первых российских биогеохимиков: Сб. науч. тр. / Под ред. Э.М. Галимова. М.: Наука, 1994, 222 с.
 188. Панов Б.С., Алехин В.И., Юшин А.А. Золотоносность Днепровского бурогоугольного бассейна // Геология угольных месторождений. Межвуз. науч. темат. сб. Вып. 14. Екатеринбург: Уральск. гос. горн. ун-т, 2004. С. 222–228.
 189. Панов Б.С., Алехин В.И., Юшин А.А. Золотоносность углей Днепровского бурогоугольного бассейна // Геология угольных месторождений. Межвуз. науч. темат. сб. Вып. 11. Екатеринбург: УГГГА, 2001. С. 248–252.
 190. Панов Б.С., Колкер А., Шендрик Т.Г., Корчемагин В.А. Природные и техногенные месторождения ртути в Донбассе: оценка опасности для здоровья // II Российское совещание по органической минералогии. Петрозаводск: ИГ КарНЦ РАН, 2005. С. 134–136.
 191. Панов Б.С., Корчемагин В.А., Панов Ю.Б. и др. Элементы-примеси в углях и шахтных водах Донбасса и их влияние на окружающую среду // Геология угольных месторождений. Межвуз. науч. темат. сб. Вып. 13. Екатеринбург: УГГГА, 2003. С. 232–237.
 192. Пачаджанов Д.Н. Геохимия красноцветных меловых отложений Таджикской депрессии. М.: Наука, 1981. 244 с.
 193. Пачаджанов Д.Н., Адамчук И.П., Валиев Ю.Я. и др. Геохимия юрских углей Гиссарского хребта // Всес. совещ. «Геохимия платформенных и геосинклинальных осадочных пород и руд фанерозойского и верхнепротерозойского возраста». (Москва, 20–23 окт. 1980). Тез. докл. М.: ГЕОХИ АН СССР, 1980. С. 289–291.
 194. Пашков Г.Л., Николаева Р.Б., Кузьмин В.И. и др. Сорбционное выщелачивание скандия из золошлаковых отходов сжигания бурых углей Бородинского разреза // Редкоземельные металлы: Переработка сырья, производство соединений и материалов на их основе. Тез. докл. междунар. конф. Красноярск, 1995. С. 104–106.
 195. Пашков Г.Л., Николаева Р.Б., Стайкова С.В. и др. Сорбционное извлечение скандия из зол сжигания Бородинских углей // Хим. технология, 2000. № 10. С. 25–29.
 196. Перельман А.И. Геохимия. Учеб. для геол. спец. вузов. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Высш. шк., 1989. 528 с.
 197. Перельман А.И. Геохимия элементов в зоне гипергенеза. М.: Недра, 1972. 288 с.
 198. Песков Е.Г., Минко О.О. Оценить перспективы золотоносности аргиллизитов центральной и восточной части Кузбасса и основных районов Салаира. М., 1995. 93 с.
 199. Плакса Я.П., Тихонова В.С., Шабо З.В. Деякі закономірності поширення мікроелементів у різних фракціях вугілля Львівсько-Волинського басейну // Геол. і геохім. горюч. копалин. Респ. міжвід. зб., 1971. Вип. 24. С. 64–68.
 200. Поваренных М.Ю., Мейтов Е.С. Результаты изучения формы нахождения редких и рассеянных элементов в бурых углях Тарбагатайского месторождения (Западное Забайкалье) // Литол. и полезн. ископаемые, 1995. № 4. С. 402–414.
 201. Подольн В.И., Малыгин В.И., Кожура О.Н. и др. Амуро-Зейский бурогоугольный район // Угольная база России. Т. V. Кн. 1. Угольные бассейны и месторождения Дальнего Востока (Хабаровский край, Амурская область, Приморский край, Еврейская А.О.). М.: ЗАО «Геоинформмарк», 1997. С. 293–332.
 202. Подольн В.И., Седых А.К., Мизь Н.Г. Раздольненский (Суйфунский) угольный бассейн // Угольная база России. Т. V. Кн. 1. Угольные бассейны и месторождения Дальнего Востока (Хабаровский край, Амурская область, Приморский край, Еврейская А.О.). М.: ЗАО «Геоинформмарк», 1997. С. 21–54.

203. Поляков П.П. Закономерности распределения микроэлементов в углях Алдан-Чульманского района // Зап. Забайкальск. фил. Геогр. о-ва СССР, 1973. Вып. 81. С. 55–66.
204. Попович А. Племенити метали у пепелима неких угљева Тимочког базена // Гласник Хем. др-ва, 1954. Т. 19, № 5. С. 305–307.
205. Поцелуев А.А., Рихванов Л.П., Арбузов С.И. и др. Редкие элементы в отложениях юрских палеодолин Чулымо-Енисейской впадины (Малиновское месторождение урана) // Геол. и геофиз., 2001. Т. 42, № 6. С. 891–899.
206. Раздорозный В.Ф. Иттрий и галлий в среднекаменноугольных отложениях Донбасса // Тез. 5 науч. конф. молодых геологов Украины. Киев: Наук. думка, 1968. С. 47–48.
207. Раздорозный В.Ф. О формах вхождения некоторых рассеянных элементов в вещество углей и пород Донбасса // Геол. ж., 1971. Т. 31, № 2. С. 87–92.
208. Раздорозный В.Ф., Петрусь А.Ф. Редкие щелочи в углях Донецкого и Днепровского бассейнов // Геохим. и рудообраз., 1974. Вып. 3. С. 42–44.
209. Разенкова Н.И., Кузнецова В.В. К изучению формы нахождения молибдена и рения в углях методом электролиза // Тр. ИМГРЭ АН СССР, 1963. Вып. 18. С. 20–24.
210. Разин Л.В., Рожков И.С. Геохимия золота в коре выветривания и биосфере золоторудных месторождений Куранахского типа. М.: Наука, 1966. 254 с.
211. Ратынский В.М., Глушнев С.В. Закономерности в распределении ряда металлов в ископаемых углях // Докл. АН СССР, 1967. Т. 177, № 5. С. 1193–1197.
212. Ратынский В.М., Глушнев С.В. Изучение закономерностей распределения редких, малых и цветных металлов в ископаемых углях // Хим. тверд. топлива, 1967. № 5. С. 47–53.
213. Ратынский В.М., Жаров Ю.Н. О галлии в ископаемых углях // Литол. и полезн. ископаемые, 1980. № 5. С. 38–48.
214. Ратынский В.М., Жаров Ю.Н. О содержании галлия в ископаемых углях // Геохимия, 1976. № 11. С. 1753–1755.
215. Ратынский В.М., Жаров Ю.Н. О характере соединений галлия с органической частью ископаемых углей // Докл. АН СССР, 1977. Т. 235, № 1. С. 188–189.
216. Ратынский В.М., Жаров Ю.Н. Характер распределения галлия в ископаемых углях // Докл. АН СССР, 1979. Т. 246, № 5. С. 1219–1222.
217. Ратынский В.М., Шпирт М.Я., Краснобаева Н.В. О рении в ископаемых углях // Докл. АН СССР, 1980. Т. 251, № 6. С. 1489–1492.
218. Ратынский В.М., Шпирт М.Я., Мусял С.А., Белошанко М.А. Золото в углях // Хим. тверд. топлива, 1982. 16 (4). С. 83–85.
219. Ренгартен Н.В. Минералы титана в угленосных осадочных породах // Тр. ГИН АН СССР, 1956. Вып. 5. С. 125–134.
220. Роберман Р.С. О соотношении галлия, алюминия и титана в углях северной части Донбасса // Геохимия, 1973. № 11. С. 1734–1737.
221. Ронов А.Б. Осадочная оболочка Земли (количественные закономерности строения, состава и эволюции). М.: Наука, 1980. 80 с.
222. Ронов А.Б., Ярошевский А.А., Мигдисов А.А. Химическое строение земной коры и геохимический баланс главных элементов. М.: Наука, 1990. 182 с.
223. Росляков Н.А., Калинин Ю.А., Рослякова Н.В. и др. Экзогенное концентрирование радионуклидов в торфяниках и корах выветривания Новосибирской области // Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека: Матер. II междунар. конф. Томск: Тандем-Арт, 2004. С. 522–526.
224. Русьянова Н.Д., Дербина Т.М. Сорбция иода углями различных стадий метаморфизма // Хим. тверд. топлива, 1994. № 4–5. С. 9–13.
225. Рязанов И.В., Капатулин Г.Г. Сравнительно-геохимический анализ редкометальной минерализации двух угольных пластов воркутской серии // Материалы по геологии и полезным ископаемым Северо-Востока европейской части СССР. Сб. 8. Сыктывкар: Коми кн. изд-во, 1976. С. 409–416.
226. Рязанов И.В., Юдович Я.Э. К диффузионной теории редкометального обогащения контактных зон угольных пластов // Литол. и полезн. ископаемые, 1974. № 4. С. 64–75.
227. Рязанов И.В., Юдович Я.Э. К теории связи содержаний элементов-примесей в углях с зольностью углей // Литол. и полезн. ископаемые, 1974. № 6. С. 53–67.
228. Рязанов И.В., Юдович Я.Э. О механизме и длительности процессов редкометального обогащения угольных включений в осадочных породах // Литол. и полезн. ископаемые, 1975. № 3. С. 128–140.
229. Сагунов В.Г. Микроэлементы как стимуляторы развития растений и их сырьевая база // Геология и ресурсы агрохимического сырья Казахстана. Алма-Ата: Наука, 1965. С. 98–110.

230. Сазонов А.М., Алгебраистова Н.К., Сотников В.И. и др. Платиноносность месторождений Средней Сибири. М.: Геоинформмарк, 1998. 35 с.
231. Сапрыкин Ф.Я., Богданов В.В. Общие сведения о редких элементах // Методическое руководство по изучению и оценке месторождений угля на германий и другие редкие элементы. М.: Недра, 1967. С. 7–18.
232. Сапрыкин Ф.Я., Богданов В.В., Кулачкова А.Ф. и др. Некоторые вопросы генезиса редкометального оруденения углей // Матер. по геологии и петрографии углей СССР. Л., 1968. С. 258–263. (Тр. ВСЕГЕИ. Т. 132).
233. Сапрыкин Ф.Я., Кулачкова А.Ф. Роль природных органических веществ в процессах миграции и концентрации микроэлементов // Проблемы геохимии. Матер. годичн. сес. Уч. совета ВСЕГЕИ (17–19 апреля 1973). Л., 1975. С. 77–89. (Тр. ВСЕГЕИ. Т. 241).
234. Сапрыкин Ф.Я., Кулачкова А.Ф., Лаврентьева М.М., Певзнер В.С. Галлий в углях и ассоциации его с микроэлементами в различных геохимических обстановках гумидного литогенеза // Геохимические исследования осадочных пород для решения геологических задач. Л., 1978. С. 114–119. (Тр. ВСЕГЕИ. Т. 295).
235. Сарбеева Л.И., Кошварова З.Б. Качество и технологические свойства карбоновых углей Урала. Полтавско-Брединско-Домбаровский район // Угольная база России. Т. 1. Угольные бассейны и месторождения Европейской части России (Северный Кавказ, Восточный Донбасс, Подмосковский, Камский и Печорский бассейны, Урал) / Ред. В.Ф. Череповский. М.: Геоинформмарк, 2000. С. 375–385.
236. Сауков А.А. Геохимия ртути. М., 1946. 129 с. (Тр. Ин-та геол. наук АН СССР. Сер. минералого-геохимическая. Вып. 78, № 17).
237. Седых А.К., Морозов В.Б., Мизь Н.Г., Олейников А.В. Партизанский (Сучанский) угольный бассейн // Угольная база России. Т. V. Кн. 1. Угольные бассейны и месторождения Дальнего Востока (Хабаровский край, Амурская область, Приморский край, Еврейская А.О.). М.: ЗАО «Геоинформмарк», 1997. С. 55–98.
238. Селиванов Л.С. Геохимия и биогеохимия рассеянного брома // Тр. Биогеохим. лаборатории АН СССР, 1946. Вып. 8. С. 5–72.
239. Семашева И.Н. О причинах образования аномалий тяжелых металлов в ископаемых углях // Литол. и полезн. ископаемые, 1967. № 4. С. 120–124.
240. Сергеев А.С. Ураноносность горючих ископаемых и углеродсодержащих горных пород / В.Н. Волков, Ю.С. Полеховский, А.С. Сергеев, И.П. Тарасова. Введение в металлогению горючих ископаемых и углеродсодержащих пород: Учеб. пособие. СПб.: Изд-во СПб. ун-та, 1997. С. 178–239.
241. Середин В.В. Аномальные концентрации элементов-примесей в месторождении германия «Спецугли» (Павловское бурогольное месторождение, Южное Приморье). Сообщение 1. Сурьма // Литол. и полезн. ископаемые, 2003. № 2. С. 183–191.
242. Середин В.В. Аномальные концентрации элементов-примесей в месторождении германия «Спецугли» (Павловское бурогольное месторождение, Южное Приморье). Сообщение 2. Рубидий и цезий // Литол. и полезн. ископаемые, 2003. № 3. С. 279–287.
243. Середин В.В. Редкоземельные элементы в германиеносных пластах месторождения «Спецугли» (Приморье, Россия) // Геол. рудн. месторождений, 2005. Т. 47, № 3. С. 265–283.
244. Середин В.В. Золото и платиноиды в германий-угольных месторождениях: формы нахождения, условия накопления, перспективы освоения // Матер. Всерос. симпози. «Геология, генезис и вопросы освоения комплексных месторождений благородных металлов». М.: ООО «Связь-Принт», 2002. С. 374–379.
245. Середин В.В. Металлоносность углей: условия формирования и перспективы освоения // Угольная база России. Т. VI, гл. 15. М.: Геоинформмарк, 2004. С. 453–518.
246. Середин В.В., Шпирт М.Я. Редкоземельные элементы в гуминовом веществе металлоносных углей // Литол. и полезн. ископ., 1999. № 3. С. 281–286.
247. Середин В.В. Новый тип Au-PGE минерализации в позднекайнозойских угленосных толщах Приморья // Тез. докл. годичн. сес. ВМО (Моск. отд.): «Роль минералогии в развитии минерально-сырьевой базы благородных металлов и алмазов в XXI веке». М., 1998. С. 80–81.
248. Середин В.В. О новом типе редкоземельного оруденения кайнозойских угленосных впадин // Докл. АН СССР, 1991. Т. 320, № 6. С. 1446–1450.
249. Середин В.В. Основные закономерности распределения редкоземельных элементов в углях // Докл. РАН, 2001. Т. 377, № 2. С. 239–243.

250. *Середин В.В.* Основные типы металлоносных углей и перспективы их промышленного освоения // *Благородные и редкие металлы*. Тр. 4 междунар. конф. «БРМ-2003» (Донецк, 22–26 сентября 2003). Донецк: ДонНТУ, 2003. С. 109–111.
251. *Середин В.В.* Первые данные об аномальных концентрациях ниобия в углях России // *Докл. РАН*, 1994. Т. 335, № 5. С. 634–636.
252. *Середин В.В.* «Редкоземельные» угли Приморья и критерии их промышленной оценки // *Ресурсный потенциал тверд. горюч. ископ. на рубеже XXI века*. Тез. докл. X Всерос. угольн. совещ. Ростов-на-Дону, 1999. С. 155–156.
253. *Середин В.В.* Au-PGE-минерализация на территории Павловского бурогоугольного месторождения, Приморье // *Геол. рудн. месторождений*, 2004. Т. 46, № 1. С. 43–73.
254. *Середин В.В., Магазина Л.О.* Минералогия и геохимия ископаемой древесины Павловского бурогоугольного месторождения (Приморье) // *Литол. и полезн. ископ.*, 1999. № 2. С. 158–173.
255. *Середин В.В., Поваренных М.Ю.* Первая находка минералов платины в углях // *Докл. РАН*, 1995. Т. 342, № 6. С. 801–803.
256. *Середин В.В., Поваренных М.Ю., Шпирт М.Я.* Платиновая минерализация в угольных месторождениях России // 7-й Междунар. платиновый симп. (Москва: 1–4 августа 1994). Тез. докл. М.: Моск. контакт, 1994. С. 102.
257. *Смирнов Б.И.* Акцессорные редкие элементы в бурых углях Закарпатья // *Проблемы геологии и рудоносности неогена Закарпатья*. Львов: Львовск. ун-т, 1966. С. 81.
258. *Смирнов Б.И.* Геохимическая характеристика бурых углей Закарпатья // *Вестн. Львовск. ун-та. Сер. геол.*, 1972. Вып. 5. С. 48–55.
259. *Смирнов Б.И.* Дослідження форм знаходження мікроелементів у бурому вугіллі методом гравітаційної сепарації // *Геол. і геохім. горюч. копалин. Респ. міжвід. зб.*, 1971. Вып. 24. С. 57–64.
260. *Смолина Л.П., Базарова Ж.Г., Уланов Н.Н., Дариев А.Д.* Распределение германия и галлия в одном из углей Забайкалья // *Тр. Бурятск. комплексн. н.-и. ин-та. Сер. хим.*, 1966. Вып. 20. С. 226–232.
261. *Солодов Н.А., Семенов Е.И., Усова Т.Ю.* Требования промышленности к качеству минерального сырья. Справочник для геологов. Иттрий и лантаноиды. М.: ИМГРЭ, 1993. 132 с.
262. *Сухоруков А.Н.* Восточно-Уральская угленосная зона // *Угольная база России*. Т. 1. Угольные бассейны и месторождения Европейской части России (Северный Кавказ, Восточный Донбасс, Подмосковный, Камский и Печорский бассейны, Урал) / Ред. В.Ф. Череповский. М.: Геоинформмарк, 2000. С. 334–421.
263. *Сюндюков Ш.А., Каширцев В.А., Митронов Д.В. и др.* Геологическое строение и угленосность Жиганских месторождений // *Отеч. геол.*, 2000. № 5. С. 23–26.
264. *Сюндюков Ш.А., Сукнев В.С., Каширцев В.А. и др.* Редкие и редкоземельные элементы в углях Кангаласского месторождения // *Наука и образование*, 2002. № 3. С. 56–60.
265. *Таранушич Ф.Ф.* Элементы-примеси в углях Восточного Донбасса // *Литол. и полезн. ископаемые*, 2003. № 1. С. 97–103.
266. *Титаева Н.А.* О характере связи радия и урана в торфе // *Геохимия*, 1967. № 12. С. 1493–1499.
267. *Ткалич С.М.* Некоторые общие закономерности содержания химических элементов в золе растений // *Биогеохимические поиски рудных месторождений*. Улан-Удэ: Бурятск. фил. СО АН СССР, 1969. С. 83–90.
268. *Ткачев Ю.А., Скиба В.С., Бондаренко Г.Ф.* Некоторые особенности распределения стронция и бария в углях Киргизии // *Литология, геохимия и полезные ископаемые осадочных образований Тянь-Шаня*. Фрунзе: Илим, 1965. С. 24–37.
269. *Торвальд Я.* Сто лет криминалистики. М.: Прогресс, 1974. 439 с.
270. *Торикова М.В.* Агрессивные шахтные воды Кизеловского каменноугольного бассейна – источник скандия, иттрия, редких земель // *Закономерности эволюции земной коры: Междунар. конф. С-Пб. гос. ун-т, 60 лет НИИЗК*. Тез. докл. Т. 1. СПб., 1996. С. 224.
271. *Торикова М.В., Кудинов Ю.А., Тимофеев П.В.* Редкие металлы в нефтях, ископаемых углях и связанных с ними продуктах их переработки и минерализованных водах // *Разведка и охрана недр*, 1996. № 8. С. 21–23.
272. *Трошин Ю.П., Ломоносов И.С., Ломоносова Т.К. и др.* Геохимия рудообразующих элементов в отложениях кайнозойских впадин Байкальской рифтовой зоны // *Геол. и геофиз.*, 2001. Т. 42, № 1–2. С. 348–361.
273. *Трухин Ю.П.* Геохимия современных гидротермальных процессов и перспективные геотехнологии. М.: Наука, 2003. 376 с.

274. Тужикова В.И. История нижнемезозойского угленакопления на Урале. М.: Наука, 1973. 251 с.
275. Турло Н.П., Христофорова О.А., Преснякова О.Е. Сорбция микроэлементов морской воды активными углями в катионных формах // Неорганические ресурсы моря. Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1978. С. 41–43.
276. Тютина Н.А., Алесковский В.В. Влияние почвенных кислот на миграционную способность ниобия // Тр. ИМГРЭ АН СССР, 1961. Вып. 7. С. 83–90.
277. Тютина Н.А., Алесковский В.В., Васильев П.И. Опыт биогеохимического опробования и методика определения ниобия в растениях // Геохимия, 1959. № 6. С. 550–554.
278. Угольная база России. Т. III. Угольные бассейны и месторождения Восточной Сибири (Красноярский край, Канско-Ачинский бассейн; Республика Хакасия, Минусинский бассейн; Республика Тыва, Улугхемский бассейн и другие месторождения; Иркутская область, Иркутский бассейн и угольные месторождения Прибайкалья). М.: ООО Геоинформцентр, 2002. 488 с.
279. Угольная база России. Т. IV. Угольные бассейны и месторождения Восточной Сибири (Тунгусский и Таймырский бассейны, месторождения Забайкалья). М.: Геоинформмарк, 2001. 493 с.
280. Удодов П.А., Паршин П.Н., Левашов Б.М., Лукин А.А. Гидрогеохимические исследования Колывань-Томской складчатой зоны. Томск: Томск. ун-т, 1971. 283 с.
281. Удодов П.А., Солодовникова Р.С., Лисовик Э.С., Курышева Е.А. Миграционные особенности некоторых металлов в присутствии органического вещества типа гумуса // Вопросы гидрогеологии и гидрогеохимии. Иркутск, 1969. С. 131–136.
282. Удодов П.А., Шварцев С.П., Рассказов Н.М. Методическое руководство по гидрогеохимическим поискам рудных месторождений. М.: Недра, 1973. 184 с.
283. Узунев Й., Караджова В. Разпределение на редките и разсеяните елементи в продуктивния хоризонт на Бургаския въглищен басейн // Изв. Геол. ин-та. Сер. геохим., минерал., петрогр., 1968. Кн. 17. С. 21–31.
284. Узунев Й., Которова Й. Статистический анализ распределения ванадия в Перникском угольном бассейне // Изв. Геол. ин-та. Сер. геохим., минерал., петрогр., 1972. Т. 21. С. 5–29.
285. Ульмясбаев Ш.Г., Седых А.К., Левицкий В.В. Бикино-Уссурийский угольный бассейн // Угольная база России. Т. V. Кн. 1. Угольные бассейны и месторождения Дальнего Востока (Хабаровский край, Амурская область, Приморский край, Еврейская А.О.) М.: ЗАО «Геоинформмарк», 1997. С. 220–249.
286. Ферсман А.Е. К минералогии каменноугольных отложений окрестностей г. Боровичей // Изв. Импер. АН. Сер. 6, 1915. № 15. С. 1559–1580.
287. Фишер Э.И., Фишер В.Л., Миллер А.Д. Экспериментальные исследования характера взаимодействия природных органических кислот с золотом // Сов. геология, 1974. № 7. С. 142–146.
288. Хризман И.А. Микроэлементы в бурых углях Башкирии // Химизация сельского хозяйства Башкирии. Вып. 2. Уфа, 1960. С. 127–137.
289. Хризман И.А. Некоторые вопросы геохимии микрокомпонентов бурых углей Южно-Уральского бассейна и их практическое значение // Материалы по геологии и полезным ископаемым Южного Урала. Вып. 2. М.: Госгеолтехиздат, 1960. С. 119–124.
290. Хризман И.А. Органо-минеральные удобрения на основе сырьевых ресурсов Башкирии // Химизация сельского хозяйства Башкирии. Вып. 1. Уфа, 1959. С. 69–78.
291. Хрусталева Г.К., Андрианова Т.П., Медведева Г.А. и др. Геологические аспекты производства жидких топлив из углей. М.: ЗАО Геоинформмарк, 2001. 55 с. (Геология, методы поисков и оценки месторождений топливно-энергетического сырья: Обзор).
292. Черняев А.М., Черняева Л.Е., Бабченко В.Н. Гидрохимия малых, редких и рассеянных элементов (Южный Урал, Зауралье и Северный Казахстан). Л.: Гидрометеиздат, 1970. 164 с.
293. Чудаев О.В., Чудаева В.А., Карпов Г.А. и др. Геохимия вод основных геотермальных районов Камчатки. Владивосток: Дальнаука, 2000. 162 с.
294. Шарловская М.С., Ривкин А.С. Влияние минеральной части сибирских углей на загрязнение поверхности нагрева парогенераторов. Новосибирск: Наука, 1973. 241 с.
295. Шахов Ф.Н., Эфенди М.Е. К геохимии углей Кузнецкого бассейна // Докл. АН СССР, 1946. Т. 51, № 2. С. 139–140.
296. Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. 2-е изд., исправл. и доп. М.: Недра, 1998. 366 с.

297. Швец В.Н. Аномалии микроэлементов в гипергенноокисленных углях Южно-Якутского бассейна // Проблемы геологии и географии Сибири: Матер. науч. конф. (Томск: 2–4 апреля 2003). Томск: Томский ун-т, 2003. С. 129–131. (Вестник Томск. ун-та. Приложение № 3 (III)).
298. Швец В.Н., Боярко Г.Ю. О промышленной ценности редких земель и германия, депонированных в основных целевых угольных пластах Южной Якутии // Геология и тектоника платформ и орогенных областей Северо-Востока Азии. Матер. совещ. Т. II. Якутск: ЯНЦ СО РАН, 1999. С. 186–189.
299. Шор Г.М., Алексеев В.Д., Голикова О.В., Шипов Р.В. Особенности радиогеохимического разреза чехла Западно-Сибирской плиты и их значение для прогнозирования уранового оруденения // Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека. Матер. II Междунар. конф. (Томск: 18–22 октября 2004 г.). Томск: Тандем-Арт, 2004. С. 670–672.
300. Шор Г.М., Дитмар Г.В., Комарова Н.И., Голикова О.В. О формировании инфильтрационного оруденения элементов платиновой группы в чехле Западно-Сибирской платформы // Докл. РАН, 1996. Т. 351, № 4. С. 525–527.
301. Шпирт М.Я., Горюнова Н.П., Зекель Л.А. Выбросы токсичных микроэлементов и пути их снижения при промышленном сжигании углей // Хим. тверд. топлива, 1998. № 2. С. 30–38.
302. Шпирт М.Я., Клер В.Р., Перциков И.З. Неорганические компоненты твердых топлив. М.: Химия, 1990. 240 с.
303. Шпирт М.Я., Ратынский В.М., Жаров В.М., Зекель Л.А. Изучение форм соединений микроэлементов и их поведения при переработке углей // Развитие углехимии за 50 лет. М.: Недра, 1984. С. 224–235.
304. Шербина В.В. Комплексные соединения и перенос химических элементов в зоне гипергенеза // Геохимия, 1956. № 5. С. 54–60.
305. Шербина В.В. Миграция элементов и процессы минералообразования. М.: Наука, 1980. 284 с.
306. Шербина В.В. Основы геохимии. М.: Недра, 1972. 296 с.
307. Юдович Я.Э. Вопросы геохимии угольных пластов и угольных включений в Приякутском районе Ленского угленосного бассейна. Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. Л.: ВСЕГЕИ, 1966. 21 с.
308. Юдович Я.Э. Выщелачивание вулканического пепла как фактор сингенетичной металлоносности черных сланцев: исправление ошибки // Народн. хоз-во Респ. Коми, 1992. № 2. С. 364–366.
309. Юдович Я.Э. Геохимия ископаемых углей. Л.: Наука, 1978. 262 с.
310. Юдович Я.Э. Геохимия угольных включений в осадочных породах. Л.: Наука, 1972. 84 с.
311. Юдович Я.Э. Грамм дороже тонны. М.: Наука, 1989. 160 с.
312. Юдович Я.Э. К вопросу о роли петрографических компонентов угля в концентрировании элементов-примесей (обзор) // Изв. АН СССР. Сер. геол., 1967. № 7. С. 92–103.
313. Юдович Я.Э. О самостоятельном генетическом типе концентрации редких элементов // Лито. и полезн. ископаемые, 1963. № 3. С. 55–63.
314. Юдович Я.Э. Распределение элементов в вертикальном профиле угольных пластов // Матер. к 9-му совещанию работников лабораторий геологических организаций. Вып. 7. Углехимическая секция. Л.: Недра, 1965. С. 134–142.
315. Юдович Я.Э. Региональная геохимия осадочных толщ. Л.: Наука, 1981. 276 с.
316. Юдович Я.Э., Волостнов А.В., Кетрис М.П., Рихванов Л.П. Торий в углях. Томск: Тандем-Арт, 2004. 44 с.
317. Юдович Я.Э., Закруткин В.Е., Степанов Ю.В. Особенности геохимии нижнекарбоновых углей Южного Тимана в связи с парагенезисом углей и бокситов // Первая Коми республиканская научно-техническая конференция. Тез. докл. Воркута, 1973. С. 60–61.
318. Юдович Я.Э., Золотова В.В. Элементы-примеси в углях Печорского бассейна // Народн. хоз-во Респ. Коми, 1994. Т. 3, № 1. С. 16–25.
319. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Ванадий в углях. Сыктывкар: Коми НЦ УрО РАН, 2004. 96 с.
320. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Геохимия черных сланцев. Л.: Наука, 1988. 272 с.
321. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Германий в углях. Сыктывкар: Коми НЦ УрО РАН, 2004. 216 с.
322. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Золото в углях // Литогенез и геохимия осадочных формаций Тимано-Уральского региона. № 5. Сыктывкар, 2004. С. 80–109. (Тр. Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН. Вып. 116).

323. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Мышьяк в углях // Сыктывкар: Геопринт, 2004. 107 с.
324. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Неорганическое вещество углей. Екатеринбург: Наука, 2002. 422 с.
325. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Основы литохимии. СПб.: Наука, 2000. 479 с.
326. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Селен в углях // Сыктывкар: Геопринт, 2005. 68 с.
327. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Серебро в углях // Литогенез и геохимия осадочных формаций Тимано-Уральского региона. № 5. Сыктывкар, 2004. С. 110–133. (Тр. Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН. Вып. 116).
328. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Токсичные элементы-примеси в ископаемых углях. Екатеринбург: Наука, 2005. 667 с.
329. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Уран в углях. Сыктывкар: Коми НЦ УрО РАН, 2001. 84 с.
330. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Элементы-примеси в черных сланцах. Екатеринбург: УИФ Наука, 1994. 304 с.
331. Юдович Я.Э., Кетрис М.П., Мерц А.В. Элементы-примеси в ископаемых углях. Л.: Наука, 1985. 239 с.
332. Юдович Я.Э., Майдль Т.В., Иванова Т.В. Геохимия стронция в карбонатных отложениях. (В связи с проблемой геохимической диагностики рифов). Л.: Наука, 1980. 152 с.
333. Юдович Я.Э., Шасткевич Ю.Г. Зольность углей и содержание в них редких элементов // Изв. высш. учебн. завед. Геол. и разведка, 1966. № 9. С. 68–76.
334. Юзвickий А.З., Фомичев А.С., Востриков О.И., Данилов В.И. Западно-Сибирский угольный бассейн // Угольная база России. Т. II. Угольные бассейны и месторождения Западной Сибири (Кузнецкий, Горловский, Западно-Сибирский бассейны, месторождения Алтайского края и Республики Алтай). М.: Геоинформцентр, 2003. С. 515–559.
335. Юровский А.З. Минеральные компоненты твердых горючих ископаемых. М.: Недра, 1968. 214 с.
336. Яковлева М.П. О геохимии алюминия, титана, железа и кремния в условиях сернокислотного выветривания (в связи с вопросом о происхождении боксита) // Бокситы, их минералогия и генезис. М.: АН СССР, 1958. С. 120–161.
337. Янковский В.А., Бабенко С.А. Об измерении ильменита в рыхлых осадках кусковой свиты под влиянием адсорбированного органического вещества // Вестн. Зап.-Сиб. Новосибирск. геол. упр., 1962. № 3. С. 16–25.
338. Abernethy R.F., Peterson M.J., Gibson F.H. Major ash constituents in U.S. coals // U.S. Bur. Mines Rept. Invest., 1969. P. 9.
339. Affolter R.H. Chemical composition of the feed coal, fly ash and bottom ash // Characterization of Coal Combustion Products from Coal-burning Power Plant – Preliminary Report and Results of Analyses / Eds. G.N. Breit, R.B. Finkelman. US Geol. Survey Open-file Rep., 1998. № 98-342. P. 17–43.
340. Affolter R.H., Stricker G.D. Geochemistry of coal from the Cretaceous Corwin and Chandler Formations, National Petroleum Reserve in Alaska (NPRA) // Alaskan North Slope Geology. 1 / Eds. I.L. Tailleux and P. Wellmer. Bakersfield: Soc. Econ. Paleontol. Mineral., 1987. P. 217–224.
341. Akçetin S., Ayça E., Hoste E. Neutron activation analysis of Turkish lignites // Radiochem. Radioanal. Lett., 1973. Vol. 15, № 1. P. 13–28.
342. Alastuey A., Jiménez A., Plana F., Querol X., Suárez-Ruiz I. Geochemistry, mineralogy, and technological properties of the main Stephanian (Carboniferous) coal seams from the Puertollano Basin, Spain // Int. J. Coal Geol., 2001. Vol. 45, № 4. P. 247–265.
343. Anderson W., Turner R.C. Radon content of the atmosphere // Nature, 1956. Vol. 178, № 4526. P. 203–204.
344. Andrews M.J., Fuge R. Cupriferous bogs of the Coed y Brenin area, North Wales and their significance in mineral exploration // Appl. Geochem., 1986. Vol. 1. P. 519–525.
345. Asuen G.O. Assessment of major and minor elements in the Northumberland Coalfield, England // Int. J. Coal Geol., 1987. Vol. 9, № 2. P. 171–186.
346. Asuen G.O. Behaviour and abundance of rubidium and niobium in Beaumont coal seam from South Northumberland, England // Chem. Erde, 1989. Bd. 49. H. 4. S. 309–316.
347. Atkin B.P., Somerfield C., Laban K.L. A method of the assessment of the mineral/organic matter association of trace elements in coal // Coal Science / Eds. J.A. Pajares, J.M.D. Tascon. Proc. 8th Int. Conf. Coal Sci. Vol. 1 (Oviedo: Sept. 10–15, 1995). Amsterdam: Elsevier, 1995. P. 187–190.
348. Ayanoglu S.F., Gündüz G. Neutron activation analysis of Turkish coals. I. Elemental contents // J. Radioanal. Chem., 1978. Vol. 43, № 1. P. 155–157.
349. Azcona L. de J.M., Puig A.C. Spectrochemical analysis of ash from Asturian coal // Anal. fís. y quim (Madrid), 1947. Vol. 43. P. 48–50.

350. *Baker W.E.* The role of humic acid in the transport of gold // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1978. Vol. 42, № 6. P. 645–649.
351. *Bankowski P., Zou L., Hodges R.* Using inorganic polymer to reduce leach rates of metals from brown coal fly ash // *Minerals Eng.*, 2004. Vol. 17. P. 159–166.
352. *Baruah M.K., Kotoky P., Borah G.C.* Gold in high sulphur Indian coals // *Fuel*, 1998. Vol. 77, № 15. P. 1867–1868.
353. *Bascerville C.* The occurrence of vanadium, chromium, titanium in peats // *J. Amer. Chem. Soc.*, 1899. Vol. 21. P. 706–707.
354. *Bayet A., Slosse A.* L'intoxication arsenicale dans les industries de la houille et de ses derives (intoxication houillere arsenicale) // *Compt. rend. Acad. sci. (Paris)*, 1919. T. 168, № 5. P. 704–706.
355. *Bayliss R.J., Whaite H.M.* A study of the radium alpha-activity of coal, coal ash and particulate emission at a Sydney power station // *Air Water Pollut.*, 1966. Vol. 10. P. 813–819.
356. *Beaton A.P., Cameron A.R., Goodarzi F.* Petrography, geochemistry and utilization potential of the Division Mountain coal occurrence, Yukon territory // *Can. Geol. Surv. Pap.*, 1992. № 92-1E. P. 23–32.
357. *Beaton A.P., Goodarzi F.* The geochemistry and petrography of lignites from southern Saskatchewan, Canada // *J. Coal Quality*, 1989. Vol. 8, № 3–4. P. 110–117.
358. *Beaton A.P., Goodarzi F., Potter J.* The petrography, mineralogy and geochemistry of a Paleocene lignite from southern Saskatchewan, Canada // *Int. J. Coal Geol.*, 1991. Vol. 17. P. 117–148.
359. *Bellido L.F., Arezzo B. de C.* Non-destructive analysis of trace elements in coal by resonance neutron activation analysis // *Quim. Nova*, 1987. 10 (1). P. 42–44.
360. *Benson S.A., Holm P.L.* Comparison of inorganic constituents in three low-rank coals // *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Div.*, 1985. Vol. 24. P. 145–149.
361. *Bernard J.H., Paděra K.* Bravoit aus dem Kladno-Rakonitzer Steinkohlenbecken // *Geologie*, 1954. Bd. 3, H. 2. S. 155–169.
362. *Bertetti J.* Sulla presenza del gallio e del germanio in alcuni carboni fossili Italiani // *Atti Accad. Ligure Sci. e Lettere*, 1955. Vol. 11. P. 53–58.
363. *Birk D., White J.C.* Rare earth elements in bituminous coals and underclays of the Sydney Basin, Nova Scotia: Element sites, distribution, mineralogy // *Recent Advances on Organic Petrology and Geochemistry: a Symposium Honoring Dr. P. Hacquebard / Eds. W. Kalkreuth, R.M. Bustin, A.R. Cameron*, 1990. P. 219–251. (*Int. J., Coal Geol.* Vol. 19).
364. *Birk D., White J.C.* Trace elements in bituminous coals, roof clays, and underclays of the Sydney Basin, Nova Scotia: ash chemistry, element sites, and mineralogy // *Mineral Deposit Studies in Nova Scotia*. Vol. 1 / Ed. A.L. Sangster, 1990. P. 257–281. (*Can. Geol. Surv. Pap.*, № 90-8).
365. *Block C., Dams R.* Inorganic composition of Belgian coals and coal ashes // *Environ Sci. Technol.*, 1975. Vol. 9, № 2. P. 146–150.
366. *Bloomfield C., Kelso W.I.* The mobilization and fixation of molybdenum, vanadium, and uranium by decomposing plant matter // *J. Soil Sci.*, 1973. Vol. 24, № 3. P. 368–379.
367. *Bonnett R., Burke P.J., Czechowski F.* Metalloporphyrins in lignite, coal and calcite // *Metal Complexes in Fossil Fuels / Eds. R.H. Filby, J.F. Branthaver*. Washington: ACS, 1987. P. 173–185. (*Amer. Chem. Soc. Symp. Ser.* 344).
368. *Bonnett R., Czechowski F.* Gallium porphyrins in bituminous coal // *Nature*, 1980. Vol. 283, № 5746. P. 465–467.
369. *Bonnett R., Czechowski F.* Metalloporphyrins in coal. 1. Gallium in bituminous coals // *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 1984. Vol. 1 (1). P. 125–131.
370. *Bouška V.* Geochemie uhlí. Praha: Academia, 1977. 207 ss.
371. *Bouška V., Havlena V.* Sloje dolu Jan Šverma (Lampertice u Žacléře) a geochemický výzkum jejich stopových prvků // *Rozpr. ČSAV., mat.-přír. věd.*, 1959. Rok. 69, seš. 3. 64 s.
372. *Bouška V., Havlena V., Šulček Z.* Geochemie a petrografie senomanského uhlí z Čech a Moravy // *Rozpr. ČSAV., mat.-přír. věd.*, 1963. Rok. 73, seš. 8. 75 s.
373. *Bouška V., Havlena V., Tacl A.* Geochemický a petrografický výzkum svrchních slojí doubravských vrstev OKR // *Čas. miner. geol.*, 1964. Sv. 9, č. 1. S. 57–67.
374. *Bouška V., Pešek J.* Quality parameters of lignite of the North Bogemian Basin in the Czech Republic in comparison with the world average lignite // *Int. J. Coal Geol.*, 1999. Vol. 40, № 2–3. P. 211–235.
375. *Boyle R.W.* The geochemistry of gold and its deposits. Ottawa, 1979. 584 p.
376. *Boyle R.W.* The geochemistry of silver and its deposits with notes on geochemical prospecting for the element // *Can. Geol. Surv. Bull.*, 1968. № 160. 264 p.

377. Boyle R.W., Alexander W.M., Aslin G.E.M. Some observations on the solubility of gold // Can. Geol. Surv. Pap., 1975. № 75-24. 6 p.
378. Bragg L.J., Oman J.K., Tewalt S.J. et al. US Geological Survey Coal Quality (COALQUAL) Database: Version 2.0 // U.S. Geol. Surv. Open-File Rep., 1997. № 97-134, CD-ROM.
379. Briggs H. Metals in coal // Colliery Eng., 1934. Vol. 11, № 127. P. 303–304.
380. Brown H.R., Swaine D.J. Inorganic constituents of Australian coals // J. Inst. Fuel, 1964. Vol. 37, № 285. P. 422–440.
381. Brumsack H., Heinrichs H., Lange H. West German coal power plants as sources of potentially toxic emissions // Environ. Technol. Lett., 1984. Vol. 5, № 1. P. 7–22.
382. Bulut Y., Karayigit A.I., Hower J.C., Saculpitakphon T. Characterization of feed coal, fly ash and bottom ash from the Soma power plant, Manisa, Turkey // Proceedings of the 19th Annual International Pittsburgh Coal Conference (23–27 sept. 2002). Pittsburgh, Pa., 2002. 10 p. CD-ROM.
383. Bussy A. The presence iodine in the combustion products from coal mines // J. Pharm., 1839. Vol. 25. P. 718–721.
384. Bustin R.M., Lowe L.E. Sulphur, low temperature ash and minor elements in humid-temperate peat of the Fraser River Delta, British Columbia // J. Geol. Soc. London, 1987. Vol. 144. Pt. 3. P. 435–450.
385. Butler J.R. Geochemical affinities of some coals from Svalbard // Kong. Ind.-Handverk-Skipsfartdept. Norsk. Polarinst. Scr., 1953. № 96. P. 1–26.
386. Cahill R.A., Mills J.S. New data for trace element concentrations in Australian bituminous coals // Austral. Inst. Mining Metallurgy Proc., 1983. № 285. P. 39–43.
387. Cahill R.A., Shiley R.H. Forms of trace elements in coal // Proc. Int. Conf. Coal Sci. Verlag. Glückauf GmbH, Essen, 1981. P. 751–755.
388. Campbell F., McCord C. Chemical composition of the coals from the San Juan Basin, New Mexico // J. Coal Quality, 1988. Vol. 7, № 2. P. 71–76.
389. Campbell J.A., Laul J.C., Nielson K.K., Smith R.D. Separation and chemical characterization of finely-sized fly-ash particles // Anal. Chem., 1978. Vol. 50, № 8. P. 1032–1040.
390. Carrascal M., Suárez-Ruiz I. Petrographic and geochemical study of the «Principal» coal seam, Yanacancha basin (Tertiary) of Peru // Coal Science / Eds. J.A. Pajares, J.M.D. Tascon. Proc. 8th Int. Conf. Coal Sci. Vol. 1 (Oviedo: Sept. 10–15 1995). Amsterdam: Elsevier, 1995. P. 211–214.
391. Carruccio R.T. Trace element distribution in reactive and inert pyrite // Proc. 4th Sympos. on coal mine drainage research. Pittsburgh, PA: Mellon Inst., 1972. P. 48–54.
392. Cebulak S., Różkowska A. Korelacja pokładów węgla w Centralnym Rejonie Węglowym Lubelskiego Zagłębia Węglowego na podstawie badań geochemicznych // Kwart. Geol., 1983. T. 27, № 1. P. 25–40.
393. Cecil C.B., Stanton R.W., Allhouse S.D. et al. Geologic controls on element concentrations in the Upper Freeport coal bed // Amer. Chem. Soc. Prepr., Fuel Chem. Div., 1979. Vol. 24, № 1. P. 230–235.
394. Chagué-Goff C., Goodarzi F., Fyfe W.S. Elemental distribution and pyrite occurrence in a fresh-water Peatland, Alberta // J. Geol., 1996. Vol. 104, № 6. P. 649–663.
395. Chance H.M. The discovery of new gold districts // Trans. Amer. Inst. Mining Eng., 1899. Vol. 29. P. 224–230.
396. Chatterjee P.K., Pooley F.D. An examination of some trace elements in South Wales coals // Austral. Inst. Mining Metallurgy Proc., 1977. № 263. P. 19–30.
397. Chaudhary M.S., Ahmad S., Mannan A., Qureshi I.H. INAA of toxic elements in coal and their transfer into environments // J. Radioanal. Nucl. Chem., 1984. Vol. 83. P. 387–396.
398. Chen B.R., Qian Q.F., Yang S.J. Determination of trace elements in samples from 110 coal mines in China by INAA // 7th Int. Conf. Modern Trends Activation Anal., Proc. Copenhagen, 1986. P. 1169–1174.
399. Chenery S., Querol X., Fernández-Turiel J.L. Quantitative determination of trace element affinities in coal and coal combustion wastes by Laser Ablation Microprobe – Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry // Coal Science / Eds. J.A. Pajares, J.M.D. Tascon. Proc. 8th Int. Conf. Coal Sci. Vol. 1 (Oviedo: Sept. 10–15 1995). Amsterdam: Elsevier, 1995. P. 327–330.
400. Cherry D.S., Guthrie R.K. Mode of elemental dissipation from ash basin effluent // Water Air Soil Pollut., 1978. Vol. 9, № 4. P. 403–412.
401. Chiardia M., Cupelin F. Gas-to-particle conversion of mercury, arsenic and selenium, through reactions with traffic-related compounds (Geneva). Indication from lead isotopes // Atmospheric Envir., 2000. Vol. 34. P. 327–332.

402. *Chiou K.Y., Manuel O.K.* Chalogen elements in coal and their redistribution in combustion products // Processing and Utilization of High Sulphur Coals / Ed. Y.A. Attia. Amsterdam: Elsevier, 1985. P. 89–98. (Coal Sci. Technol. Vol. 9).
403. *Chou C.-L.* Distribution and forms of chlorine in Illinois Basin coals // Chlorine in Coal / Eds. J. Stringer, D.D. Banerjee. N.Y.: Elsevier Sci. Publ. Co., 1991. P. 11–29.
404. *Christanis K., Georgakopoulos A., Fernández-Turiel L.J., Bousinos A.* Geological factors influencing the concentration of trace elements in the Philippi peatland, eastern Macedonia, Greece // Int. J. Coal Geol., 1998. Vol. 36, № 3–4. P. 295–313.
405. *Chyi L.L.* The distribution of gold and platinum in bituminous coals // Econ. Geol., 1982. Vol. 77, № 6. P. 1592–1597.
406. *Chyi L.L., Medlin J.H.* Characterizing coal beds in western Kentucky with the Al–La–Sc coherent triad // Int. J. Coal Geol., 1996. Vol. 30, № 4. P. 349–359.
407. *Clark M.C., Swaine D.J.* Trace elements in coal. I. New South Wales Coals. II. Origin, mode of occurrence, and economic importance // CSIRO Div. Coal Res. Techn. Commun., 1962. № 45. P. 1–109.
408. *Coleman V.M., Perfetti P., Dorn H.C., Taylor L.T.* Trace-element distribution in various solvent refined-coal fractions as a function of the feed coal // Fuel, 1978. V. 57, № 10. P. 612–616.
409. *Coles D.G., Ragaini R.C., Ondov J.M. et al.* Chemical studies of stack fly ash from a coal-fired power plants // Environ. Sci. Technol., 1979. Vol. 13, № 4. P. 455–459.
410. *Cooke W.T.* Occurrence of gallium and germanium in some local coal ashes // Trans. Roy. Soc. South Austral., 1938. Vol. 62. P. 318–319.
411. *Crook T.* On the frequent occurrence of ankerite in coal // Miner. Mag., 1913. Vol. 16, № 75. P. 219–223.
412. *Crowley S.S., Stanton R.W., Ryer T.A.* The effects of volcanic ash on the maceral and chemical composition of the C coal bed, Emery Coal Field, Utah // Org. Geochem., 1989. Vol. 14, № 3. P. 315–331.
413. *Csalagovits I., Vighné F.M.* A meddőközetek és a köszén nyomelemei // Ann. Inst. geol. publ. Hung., 1969. Köt. 51, f. 2. Old. 518–574.
414. *Dai S., Chou C.-L., Yue M. et al.* Mineralogy and geochemistry of a Late Permian coal in the Dafang Coalfield, Guizhou, China: influence from siliceous and ironich calcic hydrothermal fluids // Int. J. Coal Geol., 2005. P. 241–259 (in press).
415. *Dai S., Ren D., Zhang J., Hou X.* Concentration and origins of platinum group elements in the Late Paleozoic coals of China // Int. J. Coal Geol., 2003. Vol. 55. P. 59–70.
416. *Dai S., Ren D., Hou X., Shao L.* Geochemical and mineralogical anomalies of the Late Permian coal in the Zhijin coalfield of southwest China and their volcanic origin // Int. J. Coal Geol., 2003. Vol. 55. P. 117–138.
417. *Dai S., Ren D., Tang Y. et al.* Concentration and distribution of elements in Late Permian coals from western Guizhou Province, China // Int. J. Coal Geol., 2005. Vol. 61, № 1–2. P. 119–137.
418. *Dale L.S., Fardy J.J., Clayton E.J.* Trace element abundance data for coals using instrumental methods of analysis // Intern. Conf. Coal Sci. Proc. Sydney, NSW: Pergamon, 1985. P. 857–860.
419. *Dässler H.-G., Börtitz S., Auermann E. et al.* Über den Fluorgehalte von Braunkohlen der DDR // Z. Angew. Geol., 1973. Bd. 19, H. 9. S. 447–449.
420. *Daubrée M.A.* Sur la presence de l'arsenic et de l'antimoine dans les combustibles minéraux, dans diverses roches et dans l'eau de la mer // Ann. mines, 1851. Vol. 4, № 19. P. 669–683.
421. *Davies M.M., Bloxam T.W.* The geochemistry of some South Wales coals // The Upper Paleozoic and post-Paleozoic rocks of Wales / Ed. T.R. Owen. Cardiff: Univ. Wales Press, 1974. P. 225–261.
422. *Davy R., Wilson A.C.* An orientation study of the trace- and other-element composition of some Collie coals // Geol. Surv. West. Austral. Rec., 1984. Vol. 3. 48 p.
423. *De Brito A.C.* Spectrographic study of the ash of Portugues's anthracites and lignites // Rep. Port. Estudos, Notas Trab. Serv. Fom. Min., 1955. Vol. 10. P. 236–262.
424. *Debska-Bes M., Menzla H., Dudzik M.* Pierwiastki toksyczne w węglach koksowych i problemy przemysłu koksowniczego // Koks, Smola, Gaz, 1989. Vol. 34, № 3. P. 51–55.
425. *Dekatus Y.G.* Tungsten occurrences in India and their genesis // Econ. Geol., 1967. Vol. 62, № 4. P. 556–561.
426. *Demir I., Chou C.-L., Chaven C.* Abundances and leachabilities of sodium and chlorine in lithotypes of Illinois Basin coals // Recent Advances in Coal Geochemistry / Eds. L.L. Chyi, C.-L. Chou. 1990. P. 73–85. (Geol. Soc. Amer. Spec. Pap. № 248).
427. *Des Cloizeaux M.* [Report to the Societe on behalf on M.Terrell on the small crystals of linnaeite which he discovered in the beds of coal in the Rhonda Vally Glamorganshire] // Bull. Soc. minér., 1880. Vol. 3. P. 170–171.

428. *Deul M., Annell C.S.* The occurrence of minor elements in ash of low-rank coal from Texas, Colorado, North Dakota and South Dakota // U.S. Geol. Surv. Bull., 1956. № 1036-H. P. 155–172.
429. *Diehl S.F., Goldhaber M.B., Hatch J. et al.* Mineralogic residence and sequence of emplacement of arsenic and other trace elements in coals of the Warrior Basin, Alabama // Proceedings of the 19th Annual International Pittsburgh Coal Conference (23–27 sept. 2002). Pittsburgh, Pa., 2002. 14 p. CD-ROM.
430. *Ding Z., Zheng B., Zhang J. et al.* Geological and geochemical characteristics of high arsenic coals from endemic arsenosis areas in southwestern Guizhou Province, China // Appl. Geochem., 2001. Vol. 16. P. 1353–1360.
431. *Dissanayake C.B., Kritsotakis K.* The geochemistry of Au and Pt in peat and algal mats – a case study from Sri Lanka // Chem. Geol., 1984. Vol. 42, № 1–4. P. 61–67.
432. *Doolan K.J., Turner K.E., Knott A.C., Warbrooke P.* A study of the feasibility of elemental analyses as an aid in coal seam discrimination // BHP Rep., 1984. № CRL/R/17/84, 116 pp. NERDDP Rep., 1984. № EG84/317. 123 p.
433. *Dove L.P.* Sphalerite in coal pyrite // Amer. Mineral., 1921. Vol. 6, № 3. P. 61.
434. *Drakeley T.J., Smith F.W.* The ultimate composition of British coals; the radium content // London Chem. Soc. J., 1922. № 121. P. 237–238.
435. *Duflos.* [Prof.] Ueber Jod- und Bromgehalt Schlesischer Steinkohlen // Arch. Pharm., Hanover, 1847. Bd. 99. S. 29–30.
436. *Dulton I.M., Pringle W.J.S.* The gallium content of some Midland coals // Fuel, 1962. Vol. 41, № 1. P. 41–48.
437. *Dumon J.-C.* Action d'acides organiques divers sur des minéraux titanés (ilménite et rutile). Comparaison de leur pouvoir d'extraction du titane avec celui d'acides minéraux // France Soc. geol. Bull., 1976. T. 18, № 1. P. 75–79.
438. *Dunn J.T., Bloxam H.C.* The occurrence of lead, copper, zink and arsenic compounds in atmospheric dusts, and the sources of these impurities // J. Soc. Chem. Ind., 1933. Vol. 52. P. 189-T–192-T.
439. *Eary L.E., Rai D., Mattigod S.V., Ainsworth C.C.* Geochemical factors controlling the mobilization of inorganic constituents from fossil fuel combustion residues: II. Review of the minor elements // J. Environ. Quality, 1990. Vol. 19, № 2. P. 202–214.
440. *Edmunds W.M.* Geochemistry of brines in the coal measures of northeast England // Inst. Min. Met. Trans., 1975. B. Vol. 84, May. P. 39–52.
441. *Eskenazy G.* Adsorption of gallium on peat and humic acids // Fuel, 1967. Vol. 46, № 3. P. 187–191.
442. *Eskenazy G.* Adsorption of titanium on peat and coals // Fuel, 1972. Vol. 51, № 3. P. 221–223.
443. *Eskenazy G.M.* Aspects of the geochemistry of rare earth elements in coal: an experimental approach // Int. J. Coal Geol., 1999. Vol. 38, № 3–4. P. 285–295.
444. *Eskenazy G.M.* Comparative coal geochemistry of uranium and thorium in Bulgarian coals // Радиоактивност и радиоактивни елементи в среда обитания человека. Матер. II Междунар. конф. (Томск, 18–22 окт. 2004 г.). Томск: Тандем-Арт, 2004. С. 733–736.
445. *Eskenazy G.* Geochemistry of copper, zinc and lead in Bulgarian coal deposits // Годишн. Софийск. ун-та. Геол.-геогр. фак. Геология, 1995. Т. 87. С. 59–84.
446. *Eskenazy G.* Geochemistry of tantalum in Bulgarian coals // Int. J. Coal Geol., 1990. Vol. 15, № 1. P. 137–149.
447. *Eskenazy G.* On the binding form of tungsten in coals // Chem. Geol., 1977. Vol. 19, № 2. P. 153–159.
448. *Eskenazy G.* On the coal geochemistry of silver // Годишн. Софийск. ун-та. Геол.-геогр. фак. Геология, 1998. Т. 90. С. 69–81.
449. *Eskenazy G.* On the geochemistry of barium in coal // C. r. Acad. Bulg. Sci., 1988. Т. 41, № 2. P. 95–98.
450. *Eskenazy G.* On the geochemistry of gold in Bulgarian coals // Geol. Balc., 1992. Vol. 22, № 2. P. 47–58.
451. *Eskenazy G.* On the geochemistry of indium in coalforming process // Geochim. Cosmochim. Acta, 1980. Vol. 44, № 7. P. 1023–1027.
452. *Eskenazy G.* Rare earth elements and yttrium in lythotypes of Bulgarian coals // Org. Geochem., 1987. Vol. 11, № 2. P. 83–89.
453. *Eskenazy G.* Rare earth elements in a sampled coal from the Pirin deposit, Bulgaria // Int. J. Coal Geol., 1987. Vol. 7. P. 301–314.
454. *Eskenazy G.* Rare-earth elements in some coal basins of Bulgaria // Geol. Balc., 1978. Vol. 8, № 2. P. 81–88.

455. *Eskenazy G.* The geochemistry of tungsten in Bulgarian coals // *Int. J. Coal Geol.*, 1982. Vol. 2, № 2. P. 99–111.
456. *Eskenazy G.* Trace elements geochemistry of coal inclusions in sediments (Bulgaria) // *Годишн. Софийск. ун-та. Геол.-геогр. фак. Кн. 1. Геология*, 2001. Т. 91, № 1. С. 187–204.
457. *Eskenazy G.* Zirconium and hafnium in Bulgarian coals // *Fuel*, 1987. Vol. 66, № 10. P. 1652–1657.
458. *Eskenazy G.M., Chakarova L.S.* Sorption of REE on xylain // *Coal Science and Technology*. V. 1 / Eds. J.A. Pajares, J.M.D. Tascon. Amsterdam: Elsevier, 1995. P. 179–183.
459. *Eskenazy G., Ivchinova L.* Alkaline elements in Bulgarian coal deposits // *Geol. Balc.*, 1987. Vol. 17, № 6. P. 3–23.
460. *Eskenazy G., Mincheva E.G.* Geochemistry of yttrium in Bulgarian coals // *Compt. rend. de l'Acad. bulg. des Sci.*, 1998. Vol. 51, № 9–10. P. 73–76.
461. *Eskenazy G., Mincheva E.* On the geochemistry of strontium in Bulgarian coals // *Chem. Geol.*, 1989. Vol. 74. P. 265–276.
462. *Eskenazy G., Vassilev S.* Geochemistry of chlorine and bromine in Bulgarian coals // *Спис. Бълг. геол. друж.*, 2001. Год. 62, кн. 1–3. С. 37–46.
463. *Eskenazy G., Vassilev S., Karaivanova E.* Chlorine and bromine in the Pirin coal deposit, Bulgaria // *Спис. Бълг. геол. друж.*, 1998. Год. 50, кн. 2. С. 67–72.
464. *Fardy J.J., McOrist G.D., Farrar Y.J.* The analysis of coals and fly ash for trace elements and natural radioactivity // *Proc. Austral. Coal Sci. Conf. Gippsland Inst. Adv. Educ. Churchill, Vic.*, 1984. P. 159–166.
465. *Fetzer W.G.* Humic acids and true organic acids as solvents of minerals // *Econ. Geol.*, 1946. Vol. 41, № 1. P. 47–56.
466. *Fiene F.L., Kuhn J.K., Gluskoter H.J.* Mineralogic affinities of trace elements in coal // *Symp. on coal cleaning to Achieve Energy and Environ. Coals. Proc. V. 1* / Eds. S.E. Rogers, A.W. Lemmon, Jr. Washington, D.C.: EPA, 1979. P. 29–58. (Rep. EPA-600/7-79-098a).
467. *Filby R.H., Shah K.R., Sautter C.A.* A study of trace element distribution in the solvent refined coal (SRC) process using neutron activation analysis // *J. Radioanal. Chem.*, 1977. Vol. 37, № 2. P. 693–704.
468. *Filippides A., Georgakopoulos A., Kassoli-Fournaraki A. et al.* Trace element contents in composites samples of three lignite seams from the central part of the Drama lignite deposit, Macedonia, Greece // *Int. J. Coal Geol.*, 1996. Vol. 29, № 4. P. 219–234.
469. *Finkelman R.B.* The origin, occurrence, and distribution of the inorganic constituents in low-rank coals // *Proc. Basic Coal Sci. Workshop (Houston, TX: Dec. 8–9, 1981), Cambridge MA*, 1982. P. 69–90.
470. *Finkelman R.B.* Hazardous trace elements in coal: Can we rely on modes of occurrence information to predict their removal? // *Proceedings of the Tenth International Pittsburgh Coal Conference* / Ed. S.-H. Chiang. Pittsburgh: Pittsburgh Univ., 1993. P. 311–313.
471. *Finkelman R.B.* Modes of occurrence of trace elements in coal. Ph. D. Dissertation – College Park: Dept. Chem., University of Mariland, 1980. 302 p.
472. *Finkelman R.B.* Release of trace elements from a burning bituminous culm bank // *U.S. Geol. Surv. Open-File Rep.*, 1978. № 78-864. 37 p.
473. *Finkelman R.B.* What we don't know about the occurrence and distribution of the trace elements in coal // *J. Coal Qual.*, 1989. Vol. 8, № 3–4. P. 63–66.
474. *Finkelman R.B., Aruscavage P.J.* Concentration of some platinum-group metals in coal // *Int. J. Coal Geol.*, 1981. Vol. 1, № 2. P. 95–99.
475. *Finkelman R.B., Bostick N.H., Congdon R.D.* Inorganic geochemistry of lignite in the Lone Formation from the vicinity of the Mother Lode gold deposit, Amador County, California // *11th Ann. Meet. Soc. Organic Petrology, Abs.*, 1994. Vol. 11. P. 25–27.
476. *Finkelman R.B., Bostick N.H., Martin W.M., Kirshenbaum N.W.* Inorganic geochemistry of lignite in the Lone Formation, California, USA // *Soc. Organic Petrol. Newsletter*, 1996. Vol. 13, № 3. P. 4–7.
477. *Finkelman R.B., Bragg L.J., Tewalt S.J.* Byproduct recovery from high-sulfur coals // *Processing and Utilization of High-Sulfur coals. III*. Amsterdam: Elsevier, 1990. P. 89–96.
478. *Finkelman R.B., Brown R.D., Jr.* Coal as a host or as an indicator of mineral resources // *Geology in Coal Resource Utilization* / Ed. D.C. Peters. Fairfax, Va: Techbooks, 1991. P. 471–481.
479. *Finkelman R.B., Palmer C.A., Krasnow M.R. et al.* Combustion and leaching behaviour of elements in the Argonne Premium coal samples // *Energy Fuels*, 1990. Vol. 4, № 6. P. 755–767.
480. *Finn C.P.* An occurrence of barytes in the Parkgate (South Yorkshire) seam // *Trans. Inst. Min. Eng.*, 1930. Vol. 80. P. 25–26.

481. *Firth J.N.M.* Mineralogical distributions and disease patterns in the South Wales coalfield // Trace Substances in Environmental Health-VI / Ed. D.D. Hemphill. University of Missouri, Columbia, 1973. P. 325–331.
482. *Font O., Querol X., Huggins F.E. et al.* Speciation of trace elements in IGCC fly ash // Int. Fly Ash Utilization Symp., 18–21 Oktober, 2003. Lexington, Kentucky, USA. 13 p.
483. *Font O., Querol X., Plana F. et al.* Speciation of trace elements in IGCC fly ash // Int. Fly Ash Utilization Symp., 18–21 Oktober, 2003. Lexington, Kentucky, USA. 17 p.
484. *Foscolos A.E., Goodarzi F., Koukoulas C.N., Hatzigiannis G.* Reconnaissance study of mineral matter and trace elements in Greek lignites // Chem. Geol., 1989. Vol. 76, № 1/2. P. 107–130.
485. *Freise J.* The transportation of gold by organic underground solutions // Econ. Geol., 1931. Vol. 26. P. 421–431.
486. *Gainsford A.R.* A comparison of the inorganic content of some Waikato and Mokau coals // Proc. Coal Res. Conf. NZ. Pap. № 13.2, 1985. 9 p.
487. *Gayer R., Rickard D.* Colloform gold in coal from Southern Wales // Geology, 1994. Vol. 22, № 1. P. 35–38.
488. *Gentzis T., Goodarzi F.* Enrichment and depletion of elements in a subbituminous coal and in its 120 °C, 400 °C, and 800 °C ashes // Energy Sources, 1995. Vol. 17, № 1. P. 41–55.
489. *Gentzis T., Goodarzi F.* Trace element geochemistry of brackish-water coals in the central Alberta Plains, Canada // Energy Sources, 1997. Vol. 19, № 5. P. 493–505.
490. *Gentzis T., Goodarzi F., Foscolos A.E.* Geochemistry and mineralogy of Greek lignites from the Ioannina Basin // Energy Sources, 1997. Vol. 19, № 2. P. 111–128.
491. *Gentzis T., Goodarzi F., Hickinbotham A.* Trace element geochemistry of the Whitewood mine coals in Alberta // Energy Sources, 1996. Vol. 18, № 4. P. 419–445.
492. *Gentzis T., Goodarzi F., Koukoulas C.N., Foscolos A.E.* Petrology, mineralogy, and geochemistry of lignites from Crete, Greece // Int. J. Coal Geol., 1996. Vol. 30, № 1–2. P. 131–150.
493. *Georgakopoulos A., Fernández-Turiel J.L., Filippides A. et al.* Trace element contents of the Lava xylite/lignite and Ptolemais lignite deposits, Macedonia County, Greece // Coal Science / Eds. J.A. Pajares, J.M.D. Tascon. Proc. 8th Int. Conf. Coal Sci. Vol. 1 (Oviedo: Sept. 10–15 1995). Amsterdam: Elsevier, 1995. P. 163–166.
494. *Ghosh B., Biswas D., Banerjee N.N.* Gallium in Indian coals // Indian. J. Technol., 1979. Vol. 17, № 2. P. 61–64.
495. *Ghosh R., Majumdar T., Ghosh D.N.* A study of trace elements in lithotypes of some selected Indian coals // Int. J. Coal Geol., 1987. Vol. 8. P. 269–278.
496. *Gilliam T.M., Canon R.M., Egan B.Z. et al.* Economic metal recovery from fly ash // Resour. Conserv., 1982. Vol. 9. P. 155–168.
497. *Gindy A.R., El-Askary M.A., Khalil S.O.* Differential thermal and thermogravimetric studies and some trace-element contents of some coals and carbonaceous shales from west-central Sinai, Egypt // Chem. Geol., 1978. Vol. 22, № 4. P. 267–283.
498. *Given P.H., Miller R.N.* The association of major, minor and trace inorganic elements with lignites. III. Trace elements in four lignites and general discussion of all data from this study // Geochim. Cosmochim. Acta, 1987. Vol. 51, № 9. P. 1843–1853.
499. *Given P.H., Miller R.N., Suhr N., Spackman W.* Major, minor and trace elements in the liquid product and solid residue from catalytic hydrogenation of coals // Trace elements in fuel / Ed. S.P. Babu. Washington, DC: Amer. Chem. Soc., 1975. P. 188–191. (Symp. 166th Meet. Amer. Chem. Soc. Chicago, Ill.: 1973). (Adv. Chem. Ser. 141).
500. *Gluskoter H.J., Ruch R.R., Miller W.G. et al.* Trace elements in Coal: Occurrence and Distribution // Ill. Geol. Surv. Circ., 1977. № 499. 154 p.
501. *Godbeer W.C.* Results for fluorine in coals and other reference materials // Geostand. Newslett., 1987. Vol. 11, № 2. P. 143–145.
502. *Godbeer W.C., Swaine D.J.* Fluorine in Australian coals // Fuel, 1987. Vol. 66, № 6. P. 794–798.
503. *Goetz L., Springer A., Pietra R., Sabbioni E.* Mobilisation of heavy metals from fossil-fuelled power plants, potential ecological and biochemical implications – III. Heavy metal content in coals burnt in European power plants. Rep. EUR-6998, pt. III, 1981. 56 p.
504. *Goldschmidt V.M.* Rare elements in coal ashes // Ind. Eng. Chem., 1935. Vol. 27, № 9. P. 1100–1102.
505. *Goldschmidt V.M.* The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks // London Chem. Soc. J., 1937. Pt. 1. P. 655–673.
506. *Goldschmidt V.M.* Über das Vorkommen des Germanium in Steinkohlen und Steinkohlen-Producten // Nachr. Gesell. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl., 1930. Fach. IV, Hf. 3. S. 398–401.

507. *Goldschmidt V.M., Hefter O.* Zur Geochemie des Selens // Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl., 1933. Fach. IV. S. 245–252.
508. *Goldschmidt V.M., Peters C.* Zur Geochemie des Arsens // Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl., 1934. Fach. IV. S. 11–12.
509. *Goldschmidt V.M., Peters C.* Zur Geochemie des Bors // Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl., 1932. Fach. IV, H. 5. S. 528–545.
510. *Goldschmidt V.M., Peters C.* Über die Anreicherung seltener Elemente in Steinkohlen // Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl., 1933. Fach. IV, H. 4. S. 371–387.
511. *Goldschmidt V.M., Peters C.* Zur Geochemie des Scandiums // Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl., 1931. Fach. IV, H. 2. S. 257–279.
512. *Goldschmidt V.M., Strock L.* Zur Geochemie des Selens. II // Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl., 1935. Fach. IV, H. 1. S. 123–142.
513. *Goodarzi F.* Comparison of elemental distribution in fresh and weathered samples of selected coals in the Jurassic-Cretaceous Kootenay Group, British Columbia, Canada // Chem. Geol., 1987. Vol. 63, № 1/2. P. 21–28.
514. *Goodarzi F.* Concentration of elements in lacustrine coals from Zone A Hat Creek deposit No. 1, British Columbia, Canada // Int. J. Coal Geol., 1987. Vol. 8, № 3. P. 247–268.
515. *Goodarzi F.* Elemental concentrations in Canadian coals. 2. Byron Creek collieries, British Columbia // Fuel, 1987. Vol. 66, № 2. P. 250–254.
516. *Goodarzi F.* Elemental distribution in coal seams at the Fording Coal Mine, British Columbia, Canada // Chem. Geol., 1988. Vol. 68, № 1/2. P. 129–154.
517. *Goodarzi F.* Mineralogy, elemental composition and mode of occurrence of elements in Canadian feed-coals // Fuel, 2002. Vol. 81. P. 1199–1213.
518. *Goodarzi F.* Petrology of subbituminous feed coal as a guide to the capture of mercury by fly ash – influence of depositional environment // Int. J. Coal Geol., 2005. Vol. 61, № 1–2. P. 1–12.
519. *Goodarzi F., Cameron A.R.* Organic petrology and elemental distribution in thermally altered coals from Telkwa, British Columbia // Energy Sources, 1990. Vol. 12. P. 315–343.
520. *Goodarzi F., Foscolos A.E., Cameron A.R.* Mineral matter and elemental concentrations in selected western Canadian coals // Fuel, 1985. Vol. 64, № 11. P. 1599–1605.
521. *Goodarzi F., Gentzis T.* Geochemistry of coals from the Red Deer River valley, Alberta, Canada // Coal Science / Eds. J.A. Pajares, J.M.D. Tascon. Proc. 8th Int. Conf. Coal Sci. Vol. 1 (Oviedo: Sept. 10–15 1995). Amsterdam: Elsevier, 1995. P. 171–174.
522. *Goodarzi F., Grieve D.A., Labonté M.* Mineralogical and elemental composition of tonsteins from the East Kootenay coalfields, southeastern British Columbia // Energy Sources, 1990. Vol. 12. P. 265–295.
523. *Goodarzi F., Van der Flier-Keller E.* Organic petrology and geochemistry of intermontane coals from British Columbia. 3. The Blakeburn opencast mine near Tulameen, British Columbia, Canada // Chem. Geol., 1989. Vol. 75, № 3. P. 227–247.
524. *Gracia I., Martin A.* Volatilization of rhenium during combustion or gasification of rhenium-enriched lignites // Ensayos Invest., 1968. Vol. 3, № 10. P. 3–8.
525. *Graf [Iodine in hard coal]* // Arch. Pharm., Hannover, 1852. Vol. 120. P. 136.
526. *Grieve D.A., Goodarzi F.* Trace elements in coal samples from active mines in the Foreland Belt, British Columbia, Canada // Int. J. Coal. Geol., 1993. Vol. 24, № 1–4. P. 259–280.
527. *Grossz A.* Geochemische Verteilung der seltenen Elemente im Braun-kohlenkomplex von Hidas // Ann. Univ. sci. Budapest. Sec. geol., 1966 (1967). Köt. 10. Old. 59–65.
528. *Hamilton E.I.* Chemical elements and human morbidity, water, air and places. Natural variability // Sci. Total Environ., 1974. Vol. 3, № 1. P. 3–85.
529. *Hannan A.H.M.A., Kehinde L.O., Oluwole A.F. et al.* Determination of trace elements in Nigerian coals by neutron activation analysis // Radiochem. Radioanal. Lett., 1982. Vol. 55, № 3. P. 155–162.
530. *Harris L.A., Barrett H.E., Kopp O.C.* Elemental concentrations and their distribution in two bituminous coals of different paleoenvironments // Int. J. Coal Geol., 1981. Vol. 1, № 2. P. 175–193.
531. *Hart B.R., Powell M.A., Sahu K.C. et al.* Mineralogy and geochemistry of coals from the Gevra mine, Korba, Madhya Pradesh, India // Coal Science / Eds. J.A. Pajares, J.M.D. Tascón. Amsterdam: Elsevier, 1995. P. 155–158. (8th ICCS Proc. Vol. II).
532. *Hart R.J., Leahy R.M.* The geochemical characterization of coal seams from the Witbank Basin // S. Africa Geol. Soc. Spec. Publ., 1983. Vol. 7. P. 169–174.
533. *Hart R.J., Leahy R., Falcon R.M.* Geochemical investigation of the Witbank coalfield using instrumental neutron activation analysis // J. Radioanal. Chem., 1982. Vol. 71, № 1–2. P. 285–297.

534. *Haskin L.A., Haskin M.A., Frey F.A., Wildeman T.R.* Relative and absolute terrestrial abundances of rare earths // *Origin and Distribution of the Elements* / Ed. L.A. Ahrens. New York: Pergamon Press, 1968. P. 889–912.
535. *Hatch J.R.* Element geochemistry // *Geological Investigations of the Vermillion Creek Coal Bed in the Eocene Niland Tongue of the Wasatch Formation, Sweetwater County, Wyoming* / Ed. H.W. Roehrer, P.L. Martin. 1987. P. 121–131. (U.S. Geol. Surv. Profess. Pap., № 1314-G).
536. *Hatch J.R., Swanson V.E.* Trace elements in Rocky Mountain coals // *Proc. Symp. Geology of Rocky Mountain Coal*. (Golden, Colo.) / Ed. Murray D.K. Denver, Co: U.S. Geol. Surv., 1976. P. 143–163.
537. *Hawley J.E.* Spectrographic study of some Nova Scotia coals // *Can. Min. Met. Bull.*, 1955. Vol. 48, № 532. P. 712–726.
538. *Headlee A.J.W., Hunter R.G.* Characteristics of minable coals of West Virginia. Pt. 5. The inorganic elements in the coals // *West Va. Geol. Econ. Surv. Bull.*, 1955. Vol. 13A. P. 36–122.
539. *Heinrichs H.* Trace element discharge from a brown coal fired power plant // *Environ. Technol. Lett.*, 1982. Vol. 3. P. 127–136.
540. *Helble J.J.* A model for the air emissions of trace metallic elements from coal combustors equipped with electrostatic precepitators // *Fuel Proces. Technol.*, 2000. Vol. 63. P. 125–147.
541. *Henderson J.A., Wilkes G.P., Bragg L.J., Oman C.L.* Analyses of Virginia coal samples collected 1978–1980 // *Va. Div. Miner. Resour. Publ.*, 1985. № 63. 56 p.
542. *Hickmott D.D., Baldridge W.S.* Application of PIXE microanalysis to macerals and sulfides from the Lower Kittanning Coal of western Pennsylvania // *Econ. Geol.*, 1995. Vol. 90, № 2. P. 246–254.
543. *Hislop J.S., Fisher E.M.R., Morton A.G. et al.* Multielement analysis of British coals // *22nd Annu. Conf. Anal. Chem. Energy Technol.* Gatlinburgh, TN, 1978. 10 p.
544. *Hoehne K.* Tonsteine in Kohlenflözen der Oststaaten von Nordamerika und Ostaustraliens // *Chem. Erde*, 1957. Bd 19, H. 2. S. 111–129.
545. *Horton L., Aubrey K.V.* Distribution of minor elements in vitrain – three vitrains from the Barnsley seam // *J. Soc. Chem. Ind.*, 1950. Vol. 69, Suppl. № 1. P. 541–548.
546. *Howarth W.E.* On the occurrence of linnaeite in the coal-measures of South Wales // *Geol. Mag.*, 1928. Vol. 65, № 773. P. 517–518.
547. *Hower J.C., Bland A.E.* Geochemistry of the Pond Creek coal bed, Eastern Kentucky coalfield // *Int. J. Coal. Geol.*, 1989. Vol. 11, № 3. P. 205–226.
548. *Hower J.C., Calder J.H., Eble C.F. et al.* Metalliferous coals of the Westphalian A Joggins Formation, Cumberland Basin, Nova Scotia, Canada: petrology, geochemistry and palynology // *Int. J. Coal. Geol.*, 2000. Vol. 42, № 2–3. P. 185–206.
549. *Hower J.C., Eble C.F., Pierce B.S.* Petrography, geochemistry and palynology of the Stockton coal bed (Middle Pennsylvanian), Martin County, Kentucky // *Int. J. Coal. Geol.*, 1996. Vol. 31, № 1–4. P. 195–215.
550. *Hower J.C., Rimmer S.M., Bland A.E.* Geochemistry of the Blue Gem coal bed, Knox County, Kentucky // *Int. J. Coal Geol.*, 1991. Vol. 18, № 3–4. P. 211–231.
551. *Hower J.C., Robertson J.D., Wong A.S. et al.* Arsenic and lead concentrations in the Pond Creek and Fire Clay coal beds, Eastern Kentucky coal field // *Appl. Geochem.*, 1997. Vol. 12. P. 281–289.
552. *Hower J.C., Ruppert L.F., Eble C.F.* Lanthanide, yttrium, and zirconium anomalies in the Fire Clay coal bed, Eastern Kentucky // *Int. J. Coal Geol.*, 1999. Vol. 39, № 1–3. P. 141–153.
553. *Hower J.C., Ruppert L.F., Eble C.F., Graham U.M.* Geochemical and palynological indicators of the paleoecology of the River Gem coal bed, Whitley County, Kentucky // *Int. J. Coal Geol.*, 1996. Vol. 31, № 1–4. P. 135–149.
554. *Hower J.C., Ruppert L.F., Williams D.A.* Controls on boron and germanium distribution in the low-sulfur Amos coal bed, Western Kentucky coalfield, USA // *Int. J. Coal Geol.*, 2002. Vol. 51, № 1. P. 27–42.
555. *Hower J.C., Taulbee D.N., Rimmer S.M., Morrell L.G.* Petrographic and geochemical anatomy of lithotypes from the Blue Gem coal bed, southeastern Kentucky // *Energy Fuels*, 1994. Vol. 8. P. 719–728.
556. *Hower J.C., Williams D.A., Eble C.F. et al.* Brecciated and mineralized coals in Union County, Western Kentucky coal field // *Int. J. Coal. Geol.*, 2001. Vol. 47, № 3–4. P. 223–234.
557. *Huang W., Che Y., Tang D.* Study of trace elements in coal and mining wastes and its significance in China // *J. Coal. Sci. Eng. (China)*, 2003. Vol. 9, № 2. P. 43–47.
558. *Huang W., Che Y., Yang Q. et al.* Geochemistry of sulfur and hazardous elements in Late Paleozoic coals and partings from Taozao Coalfield, Shandong Province, China // *J. China Univ. Geosci.*, 2004. Vol. 15, № 1. P. 15–22.

559. *Huang W., Yang Q., Peng S., Zhao Z.* Geochemistry of Permian coal and its combustion residues in Huainan Coalfield, China // *J. China Univ. Geosci.*, 2001. Vol. 12, № 4. P. 283–290.
560. *Huang Y., Jin B., Zhong Z. et al.* Trace elements (Mn, Cr, Pb, Se, Zn, Cd and Hg) in emissions from a pulverized coal boiler // *Fuel Process. Technol.*, 2004. Vol. 86. P. 23–32.
561. *Hubbard T.E., Miller T.R., Hower J.C. et al.* The Upper Hance coal bed in southeastern Kentucky: palynologic, geochemical, and petrographic evidence for environmental succession // *Int. J. Coal Geol.*, 2002. Vol. 49, № 2–3. P. 177–194.
562. *Huggins F.E., Huffman G.P.* Chlorine in coal: an XAFS spectroscopic investigation // *Fuel*, 1995. Vol. 74, № 4. P. 556–559.
563. *Huggins F.E., Huffman G.P.* Modes of occurrence of trace elements in coal from XAFS spectroscopy // *Int. J. Coal Geol.*, 1996. Vol. 32, № 1–4. P. 31–53.
564. *Hügi Th., Fardi J.J., Morgan N.C., Swaine D.J.* Trace elements in some Swiss coals // *J. Proc. Roy. Soc. N.S.W.*, 1993. Vol. 126, № 1–2. P. 27–36.
565. *Hulett L.D., Jr., Weinberger A.J., Northcutt K.J., Ferguson M.* Chemical species in fly ash from coal-burning power plants // *Science*, 1980. Vol. 210, № 4476. P. 1356–1358.
566. *Huszká L., Láda A.* Köszentelepek azonosítása vitritámu szilikáteleme-zése alapján // *Magyar állami földt. inl. évk.*, 1956. Köt. 45, sz. 1. Old. 95–100.
567. *Hyden H.J., Danilchik W.* Uranium in some rocks of Pennsylvanian age in Oklahoma, Kansas and Missouri // *U.S. Geol. Surv. Bull.*, 1962. № 1147-B. 82 p.
568. *Ibarra J.V., Osácar J., Gavilán J.M.* Retention of metallic cations by lignites and humic acids // *Fuel*, 1979. Vol. 58, № 9. P. 827–830.
569. *Idzikowski A., Trzebiatowski W.* Occurrence of certain trace elements in the ashes of Upper Silesian coals // *Polon. Acad. Sci. Bull. ser. sci. geol. geogr.*, 1960. T. 8, № 4. P. 225–243.
570. *Imai N., Ando A., Takeda E.* Minor elements in Japanese coal (II) // *Bull. Geol. Surv. Japan*, 1984. Vol. 35, № 7. P. 287–314.
571. *Inagaki M.* Some considerations of germanium and gallium in Japanese coals // *J. Fuel Soc. Jap.*, 1967. Vol. 46. P. 684–688.
572. *Inagaki M.* Spectroscopic analysis of inorganic matters in coal. I // *J. Coal Res. Inst.*, (Japan), 1951. Vol. 2. P. 229–234; 379–388.
573. *Inagaki M., Yamaguchi T.* Gallium in Japanese coals // *J. Coal Res. Inst. (Japan) (Tanken)*, 1958. Vol. 9, № 6. P. 161–171.
574. *Iordanidis A.* Geochemical aspects of Amynteon lignites, Northern Greece // *Fuel*, 2002. Vol. 81, № 13. P. 1723–1732.
575. *Iwashita A., Sakaguchi Y., Nakajima T. et al.* Leaching characteristics of boron and selenium for various coal fly ashes // *Fuel*, 2005. Vol. 84. P. 479–485.
576. *Janda J., Schroll E.* Geochemische Untersuchungen an Grafitgesteinen // *Intern. Geol. Congr.*, 21st Sess. Pt. 1. Copenhagen, 1960. P. 40–53.
577. *Jęczalik A.* Geochemia uranu w uranonosnych weglach kamiennych w Polsce // *Biul. Inst. Geol.*, 1970. № 224. S. 103–195.
578. *Jenny W.P.* The chemistry of ore-deposition // *Amer. Inst. Min. Eng. Trans.*, 1903. Vol. 33. P. 445–498.
579. *Jensch E.* Über den Metallgehalt Oberschleisischer Kohlen // *Chem. Ind.*, 1887. Bd. 10. S. 54.
580. *Jervis R.E., Ho K.R., Tiefenbach B.* Trace impurities in Canadian oil-sands, coals and petroleum products and their fate during extraction, up-grading and combustion // *J. Radioanal. Chem.*, 1982. Vol. 71, № 1. P. 225–241.
581. *Jones J.H., Miller J.M.* The occurrence of titanium and nickel in the ash of some special coals // *Chem. Ind.*, 1939. Vol. 58, № 11. P. 237–245.
582. *Jorissen A.* Sur la présence du chrome et du vanadium dans le terrain houiller de Liège // *Bull. cl. sci. Acad. Roy. Belg.*, 1905. № 4. P. 178–181.
583. *Jorissen A.* Sur la présence du molybdène, du sélénium, du bismuth, etc., dans le terrain houiller du pays de Liège // *Ann. Soc. géol. Belg.*, 1896. T. 23, № 2. P. 101–105.
584. *Kalaitzidis S., Christanis K., Georgakopoulos A. et al.* Influence of geological conditions during peat accumulation on trace element affinities and their behavior during peat combustion // *Energy Fuels*, 2002. Vol. 16, № 6. P. 1476–1482.
585. *Karayig'it A.I., Gayer R.A., Ortac F.E., Goldsmith S.* Trace elements in the Lower Pliocene fossiliferous Kangal lignites, Sivas, Turkey // *Int. J. Coal. Geol.*, 2001. Vol. 47, № 2. P. 73–89.
586. *Karayig'it A.I., Onacak T., Gayer R.A., Goldsmith S.* Mineralogy and geochemistry of feed coals and their combustion residues from the Cayirhan power plant, Ankara, Turkey // *Appl. Geochem.*, 2001. Vol. 16. № 7–8. P. 911–919.

587. Karayığit A.I., Onacak T., Hower J.C. [Characterization of some fly ashes from Turkish coal-fired power plants] (Turk.) // Nineteenth Ann. Int. Pittsburgh Coal. Conf. Proc. (23–27 Sept., 2002). Pittsburgh, PA, 2002. 9 p. CD-ROM.
588. Karayığit A.I., Spears D.A., Booth C.A. Antimony and arsenic anomalies in the coal seams from the Gokler coalfield, Gediz, Turkey // Int. J. Coal. Geol., 2000. Vol. 44, № 1. P. 1–17.
589. Karayığit A.I., Spears D.A., Booth C.A. Distribution of environmental sensitive trace elements in the Eocene Sorgun coals, Turkey // Int. J. Coal Geol., 2000. Vol. 42, № 4. P. 297–314.
590. Karner F.R., Schobert H.H., Falcone S.K., Benson S.A. Elemental distribution and association with inorganic and organic components in North Dakota lignites // Mineral Matter and Ash in Coal / Ed. K.S. Vorres. Washington: ACS, 1986. P. 70–89. (ACS Symp. Ser. 301).
591. Kasiński J.R., Finkelman R.B., Piwocki M. et al. Low-rank coal formation in Poland and the United States: I. Zittau Basin, Poland // Proc. 9th Intern. Coal Sci. Conf. (Essen, Germany: 7–12 September 1997) / Eds. A. Ziegler et al. Essen, 1997. Vol. 1. P. 35–38.
592. Kautz K., Kirsch H., Laufhütte D.W. Über Spurenelementgehalte in Steinkohlen und den daraus entstehenden Reingasstäuben // VGB Kraftwerkstechnik, 1975. Jg. 55, H. 10. S. 672–676.
593. Kear D., Ross J.B. Boron in New Zealand coal ashes // N. Z. J. Sci., 1961. Vol. 4, № 2. P. 360–380.
594. Kear R.W., Menzies H.M. Chlorine in coal. Its occurrence and behaviour during combustion and carbonization // Brit. Coal Util. Res. Ass. Monthly Bull., 1956. Vol. 20, № 2. P. 53–64.
595. Kemezis M., Taylor G.H. Occurrence and distribution of minerals in some Australian coals // J. Inst. Fuel, 1964. Vol. 37. P. 389–397.
596. Kessler M.F., Malán O., Valeška F. Význam stopových a minoritních prvků pro korelaci a identifikaci, slojí a komplecní využití uhlí // Rozpr. CSAV., mat.-přír. věd., 1965. Rok. 75, seš. 10. 123 s.
597. Kessler T., Sharkey A.G., Jr., Friedel R.A. Analysis of trace elements in coal by spark-source mass spectrometry // U.S. Bur. Mines Rept. Invest., 1973. № 7714. 8 p.
598. Kim A.G., Kazonich G. Fluid extraction of metals from PC fly ash // Int. Ash. Utiliz. Sympos., 2003 (Lexington, KY: 20–22 Oct., 2003). CD-ROM Proc. 21 p.
599. Kirkby W.A. Mercury from coal tar. // J. Soc. Chem. Ind., 1927. Vol. 46. P. 422R.
600. Klika Z., Mrozek S., Kolomazník I. Distribuce stopových prvků v českém černém a hnědém uhlí // Uhlí-rudy-geol. průzk., 1999. T. 6, № 11. P. 9–16.
601. Kneller W.A., Beachy T.A. Coal not just a fuel but a resource: germanium and gallium from coal ashes and conversion residues // Geol. Soc. Amer. Abstr. Progr., 1989. Vol. 21, № 6. P. A52.
602. Knott A.C., Warbrooke P. Determination of trace elements in coal and coal products. Part 5. Characterisation of a range of Australian raw coals // Rep. NERDDP, 1983. № EG85/392. 55 p.
603. Köhler R. Methods of determining iodine in coal // Mitt. Lab. Preuss. Geol. Landesanst., 1931. № 13. S. 1–9.
604. Kojima T., Furusawa T. Behaviour of elements in coal ash with sink-float separation of coal and organic affinity of the elements // Nenryo Kyokai-Shi, 1986. Vol. 65. P. 143–149. (J. Fuel Soc. Japan).
605. Kolker A., Chou C.-L. Cleat-filling calcite in Illinois Basin coals: Trace-element evidence for meteoric fluid migration in a coal basin // J. Geol., 1994. Vol. 102, № 1. P. 111–116.
606. Kolker A., Finkelman R.B. Potentially hazardous elements in coal: modes of occurrence and summary of concentration data for coal components // Toxic Elements in Coal / Ed. B.K. Parekh. 1999. P. 133–157 (Coal Prep. J., Spec. Issue. Vol. 19, № 3–4).
607. Kolker A., Panov B.S., Landa E.P. et al. Trace-metal geochemistry and environmental implications of selected Donbas coals and associated mine water in the vicinity of Donetsk, Ukraine // Nineteenth Ann. Int. Pittsburgh Coal Conf. Proc. (23–27 Sept., 2002). Pittsburgh, PA, 2002. 13 p. CD-ROM.
608. Kolker A., Sutton S.R., Jones K.W. et al. In-situ trace-element microanalysis of inertinite and vitrinite macerals in New Mexico coals using synchrotron radiation // Geol. Soc. Amer. Abstr. Progr., 1989. Vol. 21, № 6. P. A162–A163.
609. Kortenski J., Bakardjiev S. Rare earth and radioactive elements in some coals from the Sofia, Svoge and Pernic Basins, Bulgaria // Int. J. Coal Geol., 1993. Vol. 22, № 3–4. P. 237–246.
610. Kortenski J.I., Ilieva I.E., Popova P.G. Trace elements in coal seams of the Svoge anthracite basin // Geol. Balc., 1990. Vol. 20, № 4. P. 63–77.
611. Kortenski J., Sotirov A. Chalcophile elements in some Bulgarian coals // Geol. Balc., 2001. Vol. 30, № 3–4. P. 77–88.
612. Kortenski J., Sotirov A. Determination of the indices of the coal facies in the Svoge anthracite basin, Bulgaria // Годишн. минно-геол. ун-т, 2003. Т. 46, св. 1. С. 83–86.

613. *Kostadinov K.N., Djingova R.G.* Trace element investigation of coal samples by thermal and epithermal neutron activation analysis // *Radiochem. Radioanal. Lett.*, 1980. Vol. 45, № 4. P. 297–304.
614. *Kostova I., Petrov O., Kortenski J.* Mineralogy, geochemistry and pyrite content of Bulgarian sub-bituminous coals, Pernik Basin // *Coalbed Methane and Coal Geology* / Eds. Gayer R., Harris I. 1996. P. 301–314. (Geol. Soc. Spec. Publ., № 109).
615. *Kovács F., Králík J., Polický J.* Příspěvek k výzkumu stopových prvků mostecké pánve v severočeském uhelném revíru // *Sb. věd. pr. VŠB*, 1960. Rok. 6, č. 1, Rada geol. č. 32. S. 98–116.
616. *Kranz M., Grala M., Krzymien M.* Próby wydzielania glinu i galu z pyłóv i popiołów węglowych i gazowniczych // *Poznan. Tow. Przyjac. Nauk.* (Wydz.) *Mat.-Przyr. Pr. Kom. Mat. Przyr.*, 1968. T. 12, № 3. S. 3–11.
617. *Krauskopf K.B.* Sedimentary deposits of rare metals // *Econ. Geol.*, 1955. 50th Ann. Vol. Pt. 1. P. 411–463.
618. *Kraut K.* Über die Verbreitung des Nickels und Kobalts in der Natur // *Z. Angew. Chem.*, 1906. Bd 19. H. 43. S. 1793–1795.
619. *Krejci-Graf K., Leipert T.* Bromgehalte in mineralischen kohligen und bituminösen Ablagerung // *Z. Prakt. Geol.*, 1936. H. 8. S. 117–132.
620. *Kronberg B.I., Brown J.R., Fyfe W.S. et al.* Distributions of trace elements in Western Canadian coal ashes // *Fuel*, 1981. Vol. 60, № 1. P. 59–63.
621. *Kronberg B.I., Murray F.H., Fyfe W.S. et al.* Geochemistry and petrography of the Mattagami Formation lignites (Northern Ontario) // *Coal Science and Chemistry* / Ed. A. Volborth. Amsterdam, Elsevier, 1987. P. 245–263.
622. *Kulcsár G.J., Kulcsár-Nováková M.* Prezența galiului în cărbuni din R.P.R. // *Stud. Cerc. Chimie*, 1965. T. 13, № 7. P. 713–718.
623. *Kunstmann F.H., Gass S.B.* The occurrence of titanium in South African coals // *J. S. Afric. Inst. Mining Metallurgy*, 1957. Vol. 58, № 4. P. 165–170.
624. *Laban K. L., Atkin B.P.* The determination of minor and trace element associations in coal using a sequential microwave digestion procedure // *Int. J. Coal Geol.*, 1999. Vol. 41, № 4. P. 351–369.
625. *Lakin H.W., Davidson D.F.* Selenium // *U.S. Geol. Surv. Profess. Pap.*, 1973. № 820. P. 573–575.
626. *Landheer F., Dibbs H., Labuda J.* Trace elements in Canadian coals // *Rep. Envir. Canada*, 1982. № EPS-3-AP-82-6, 41 p.
627. *Lawrence L.J., Warne S.J., St., Booker M.* Millerite in the Bulli coal seam // *Austral. J. Sci.*, 1960. Vol. 23, № 3. P. 87–88.
628. *Lee R.J., Huggins F.E., Huffman G.P.* Correlated Mossbauer, SEM studies of coal mineralogy // *Scan. Electron Microsc.*, 1978. Vol. 1. P. 561–568.
629. *Lessing R.* Fluorine in coal // *Fuel*, 1934. Vol. 13, № 11. P. 347–348.
630. *Leutwein F.* Untersuchungen über das Vorkommen von Spurenmetallen in Torfen und Braunkohlen // *Freib. Forsch. Ser. C, Angew. Naturwiss.* (3), 1956. C30. S. 28–48.
631. *Leutwein F., Rösler H.J.* Geochemische Untersuchungen an paläozoischen und mesozoischen Kohlen Mittel- und Ostdeutschlands. Berlin: Akademie Verlag, 1956. 196 s. (Freib. Forsch., C19).
632. *Li T.* Chemical elements abundances in the earth and its major shells // *Geochemistry*, 1976. № 3. P. 167–173 (in Chinese with English abstract).
633. *Lindahl P.C., Finkelman R.B.* Factors influencing trace element variations in U.S. coals // *Amer. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Prepr.*, 1984. Vol. 29, № 4. P. 28–35.
634. *Liu D., Yang Q., Tang D.* Occurrence and geological genesis of pyrites in Late Paleozoic coals in North China // *Chin. J. Geochem.*, 2000. Vol. 19, № 4. P. 301–311.
635. *Liu D., Yang Q., Tang D. et al.* Geochemistry of sulfur and elements in coals from the Antaibao surface mine, Pingshuo, Shanxi Province, China // *Int. J. Coal Geol.*, 2001. Vol. 46, № 1. P. 51–64.
636. *Llorens J.F., Fernandez-Turiel J.L., Querol X.* The fate of trace elements in a large coal-fired power plant // *Environ. Geol.*, 2001. Vol. 40, № 4–5. P. 409–416.
637. *Lloyd S.J., Cunningham J.* The radium content of some Alabama coals // *Amer. Chem. J.*, 1913. Vol. 50. P. 47–51.
638. *Lyonskey B.J., Gainsford A.R., Hunt J.L.* Trace and major element analyses of 5 Waikato coals: an interlaboratory study // *N. Z. J. Sci.*, 1984. Vol. 27. P. 443–464.
639. *Lyon W.S., Lindberg S.E., Emery J.F. et al.* Analytical determination and statistical relationships of forty one elements in coal from three coal-fired steam plants // *Nuclear Activation Techniques in the Life Sciences*. Vienna: Int. At. En. Agency, 1979. P. 615–625. (Rep. IAEA-SM-227/61). (Proc. Intern. Symp. Nucl. Activation Techn. in the Life Sci. Vienna: 22–26 May, 1978).
640. *Lyons P.C., Palmer C.A., Bostick N.H. et al.* Chemistry and origin of minor and trace elements in vitrinite concentrates from a rank series from the Eastern United States, England and Australia //

- Coal: Classification, Coalification, Mineralogy, Trace-element Chemistry, and Oil and Gas Potential / Eds. P.C. Lyons, B. Alpern. 1989. P. 481–527. (Int. J. Coal Geol., Vol. 13).
641. *MacAdam S.* On the general distribution of iodine // *Edinburgh New Philos. J.*, 1852. Vol. 53. P. 315–326.
 642. *Malberg E.* Geochemische Untersuchungen an ostdeutschen Braunkohlenvorkommen (Plessa, Scado, Koschen, Unterflöz) // *Geologie*, 1961. Jg. 10. H. 6. S. 728.
 643. *Marczak M., Ziaja E.* Związek między zawartością litowców a mineralizacją wód kopalnianych, południowo-zachodniej części Górnośląskiego Zagłębia Węglowego // *Pr. Nauk. Uniw. Śl. Geol.*, 1977. T. 2, № 192. S. 29–43.
 644. *Mardon S., Hower J.C.* Impact of coal properties on coal combustion by-product quality: Examples from a Kentucky powerplant // *Int. J. Coal. Geol.*, 2004. Vol. 59, № 3–4. P. 153–169.
 645. *Martín A., García-Rossell L.* Uranio y renio en rocas sedimentarias. I. Lignitos de Arenas del Rey (Granada) // *Bol. geol. y minero*, 1970. Vol. 81, № 1. P. 45–55.
 646. *Martín A., García-Rossell L.* Uranio y renio en rocas sedimentarias. II. Cuenca miocena de Granada // *Bol. geol. y minero*, 1971. Vol. 82, № 1. P. 65–69.
 647. *Martín A., García-Rossell L.* Uranio y renio en rocas sedimentarias. III. Lignitos de la depresión del Ebro // *Bol. geol. y minero*, 1971. Vol. 82, № 2. P. 62–69.
 648. *Martín A., Gracia I.* Distribución de renio dentro de las capas de lignito // *Bol. Real. Soc. esp. hist. natur. Sec. geol.*, 1970. Vol. 68, № 1–2. P. 111–117.
 649. *Martínez M., Escobar M., Esteves I. et al.* Trace elements of Paleocene Tachira coals, southwestern Venezuela: a geochemical study // *J. S. Amer. Earth Sci.*, 2001. Vol. 14, № 4. P. 387–399.
 650. *Martínez-Tarazona M.R., Suarez-Fernandez G.P., Cardin J.M.* Fluorine in Australian coals // *Fuel*, 1994. Vol. 73, № 7. P. 1209–1213.
 651. *Martínez-Tarazona M.R., Vega J.M.G., Garcia A.B.* Pyrite and trace elements in high-rank coals // *Proc. 9th Intern. Conf. Coal Sci.* (Essen: 7–12 Sept. 1997). Vol. 1 / Eds. A. Ziegler et al. Essen: DGMK, 1997. P. 397–400.
 652. *Mastalerz M., Hower J.C., Mardon S. et al.* From in-situ coal to fly ash: Examples from Indiana mines and power plants // *Int. J. Coal. Geol.*, 2004. Vol. 59, № 3–4. P. 171–192.
 653. *McCaffrey R.J., Meighan I.G., Jamison D.D.* Along-strike variation in geochemistry and mineralogy of Oligocene lignite from the Bovey Basin, UK // *Fuel*, 1994. Vol. 73, № 11. P. 1746–1750.
 654. *McIntyre N.S., Martin R.R., Chauvin W.J. et al.* Studies of elemental distributions within discrete coal macerals. Use of secondary ion mass spectrometry and X-ray photoelectron spectroscopy // *Fuel*, 1985. Vol. 64, № 12. P. 1705–1712.
 655. *Mecháček E.* Die Geochemie des B, Ba und Sr in Kohlenflözen aus Tertiären Kohlenbecken der Westkarpaten // *Geol. zb. Geol. Carp.*, 1975. Vol. 26, № 2. P. 295–303.
 656. *Mecháček E.* Mikroelementy v slojoch Modrokamskej uholnej panvy (baňa Dolina, Južné Slovensko) // *Acta Geol. Geogr. Univ. Comen. Geol.*, 1976. № 28. S. 135–154.
 657. *Meij R.* Trace element behaviour in coal-fired power plants // *Fuel Process. Technol.*, 1994. Vol. 39. P. 199–217.
 658. *Menzla H., Dębska-Bes M.* Koncentracja pierwiastków toksycznych w strumieniu nadawy i produktów w zakładach przeróbki mechanicznej węgla energetycznych i koksowych // *Koks, Smoła, Gaz*, 1990. Vol. 35, № 2. P. 40–43.
 659. *Miller R.N., Given P.H.* A Geochemical Study of the Inorganic Constituents in some Low-Rank Coals. Technical Report 1 // *U.S. Dept. Energy Rep.*, 1978. № FE-2494-TR-1. 314 p.
 660. *Miller R.N., Given P.H.* The association of major, minor and trace inorganic elements with lignites. I. Experimental approach and study of a North Dakota lignite // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1986. Vol. 50. P. 2033–2043.
 661. *Miller R., Given P.* The association of major, minor and trace inorganic elements with lignites. II. Minerals and major and minor element profiles in four seams // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1987. Vol. 51, № 7. P. 1311–1322.
 662. *Miller W.H.* On the specific gravity of sulphuret of nickel // *London, Edinburgh, Dublin Phil. Mag. J. Sci.*, 1842. Vol. 20. P. 378–379.
 663. *Mingay J.C.H.* Notes on analyses of Japanese coals // *Rec. Geol. Surv. NSW*, 1907. Vol. 8, № 3. P. 251–257.
 664. *Mingay J.C.H.* On the occurrence of vanadium in various minerals, rocks, coals, boghead minerals, clay a.s.o. in New South Wales // *Rec. Geol. Surv. NSW*, 1903. № 3. P. 219–221.
 665. *Minkin J.A., Chao E.C.T., Thompson C.L.* Distribution of elements in coal macerals and minerals: determination by electron microprobe // *Amer. Chem. Soc. Div., Fuel Chem. Prepr.*, 1979. Vol. 24, № 1. P. 242–249.

666. *Morgan G.T., Davies G.R.* Germanium and gallium in coal ash and flue dust // *Chem. Ind.*, 1937. Vol. 56, № 32. P. 717–721.
667. *Morgan M.E., Jenkins R.G., Walker P.L., Jr.* Inorganic constituents in American lignites // *Fuel*, 1981. Vol. 60, № 2. P. 189–193.
668. *Moss K.N., Hirst A.A., Needham L.W.* The occurrence and estimation of lead and zinc compounds in coal // *Trans. Amer. Inst. Mining Eng.*, 1929–1930. Vol. 79. P. 435–440.
669. *Mott R.A., Wheeler R.V.* The inherent ash of coal // *Fuel Sci. Practice*, 1927. Vol. 6. P. 416–420.
670. *Mraw S.C., de Neufville J.P., Freund H. et al.* The science of mineral matter in coal // *Coal Science* / Eds. M.L. Corbary, J.W. Larsen, I. Wender. N. Y.: Academic, 1983. P. 1–63.
671. *Mukherjee K.N., Dutta N.R., Chandra D., Singh M.P.* // *Geochemistry of trace elements of the Tertiary coals of India* // *Int. J. Coal Geol.*, 1992. Vol. 20, № 1–2. P. 99–113.
672. *Narukawa T., French D., Riley K.W.* The distribution of trace elements through the electrostatic precipitator zones of two Australian power stations // *12th Int. Conf. Coal. Sci.* (2–6 Nov. 2003, Cairns, Australia), 2003. Pap. № 6A5. 9 p.
673. *Naser M.I., Basily A.B., Raafat A.M.* Spectrographic estimation of gallium and germanium in coal and coke // *Indian J. Technol.*, 1974. Vol. 12, № 8. P. 359–361.
674. *Ndiokwere Ch.L., Guinn V.P., Burtner D.* Trace elemental composition of Nigerian coal measured by neutron activation analysis // *J. Radioanal. Chem.*, 1983. Vol. 79, № 1. P. 123–128.
675. *Nicholls G.D.* The geochemistry of coal bearing strata // *Coal and Coal-bearing Strata* / Eds. D.C. Murchison, T.S. Westoll. N.Y.: Elsevier, 1968. P. 269–307.
676. *Nicholls G.D., Loring D.H.* The geochemistry of some British carboniferous sediments // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1962. Vol. 26, № 2. P. 181–223.
677. *Nichols C.L., D'Auria J.M.* Seam and location differentiation of coal specimens using trace element concentrations // *Analyst*, 1981. Vol. 106, № 1265. P. 874–882.
678. *Noll W.* Geochemie des Strontiums // *Chem. Erde*, 1934, Bd. 8, H. 4, S. 507–600.
679. *Norov N., Davaa S., Enkhbat N.* Study on natural activity on Mongolian coal using gamma spectrometry // *Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека. Матер. II Междунар. конф. (Томск, 18–22 окт. 2004 г.). Томск: Тандем-Арт, 2004. С. 749–751.*
680. *North F.J., Howarth W.E.* On the occurrence of millerite and associated minerals in the coal measures of South Wales // *Proc. S. Wales Inst. Eng.*, 1928. Vol. 44. P. 325–348.
681. *Nriagu J.O., Pacyna J.M.* Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals // *Nature*, 1988. Vol. 333. P. 134–139.
682. *Nunn R.C., Lovell H.L., Wright C.C.* Spectrographic analysis of trace elements in anthracite // *Ann. Anthracite Conf. Lehigh Univ. Trans.*, 1953. Vol. 11. P. 51–65.
683. *Oelschlegel H.G.* Geochemische Untersuchungen an nordwestdeutschen und nordhessischen tertiären Braunkohle // *N. Jahrb. Min. Abh.*, 1964. Bd 101, H. 1. S. 67–96.
684. *Oman C.L., Finkelman R.B.* Hazardous air pollutants in major U.S. coal producing areas // *Eleventh Annual International Pittsburgh Coal Conference*. 1994. Vol. 2. P. 1096–1099.
685. *Oman C.L., Finkelman R.B., Tewalt S.J.* Concentrations of platinum group elements in 122 US coal samples // *U.S. Geol. Surv. Open-File Rep.*, 1997. № 97–53. P. 1–8.
686. *Ondov J.M., Ragaini R.C., Biermann A.H.* Emissions and particle size distributions of minor and trace elements at two western coal-fired power plants equipped with cold size electrostatic precipitators // *Environ. Sci. Technol.*, 1979. Vol. 13, № 10. P. 946.
687. *Otte M.U.* Spurenelemente in einigen deutschen Steinkohlen // *Chem. Erde*, 1953. Bd 16, H. 3. S. 237–294.
688. *Palmer C.A., Cameron C.C.* The occurrence of gold and arsenic in a Sumatra, Indonesia, peat deposits (abs.) // *J. Coal Qual.*, 1989. Vol. 8, № 3–4. P. 122.
689. *Palmer C.A., Filby R.H.* Determination and mode of occurrence of trace elements in the Upper Freeport coal bed using size and density separation procedure // *Proc. Intern. Conf. Coal Sci.* (August, 1983). Pittsburgh, Pa: IEA, 1983. P. 365–368.
690. *Palmer C.A., Filby R.H.* Distribution of trace elements in coal from the Powhatan No 6 mine, Ohio // *Fuel*, 1984. Vol. 63, № 3. P. 318–328.
691. *Palmer C.A., Finkelman R.B., Tuncali E.* Geochemical characteristics and environmental significance of Soma basin lignites, Turkey: a preliminary report // *Proc. Int. Sympos. Geol. Environ.* Istanbul, 1997. P. 193–200.
692. *Palmer C.A., Krasnow M.R., Finkelman R.B., D'Angelo W.M.* An evaluation of leaching to determine modes of occurrence of selected toxic elements in coal // *J. Coal Qual.*, 1993. Vol. 12, № 4. P. 135–141.

693. Palmer C.A., Mroczkowski S.J., Kolker A. et al. Chemical analyses and modes of occurrence of selected trace elements in a Powder River Basin coal and its corresponding simulated cleaned coal // U.S. Geol. Surv. Open-File Rep., 2000. № 323. 52 p.
694. Palmer C.A., Finkelman R.B., Krasnow M.R. et al. Behaviour of selected elements during sequential leaching of 10 lignite and bituminous coals // J. Coal Qual., 1989. Vol. 8, № 3–4. P. 122–123.
695. Papanicolaou C., Kotis T., Foscolos A., Goodarzi F. Coals of Greece: a review of properties, uses and future perspectives // Int. J. Coal Geol., 2004. Vol. 58. P. 147–169.
696. Parzentny H. Petrograficzna i geofizyczna charakterystyka skupień nieorganicznej substancji mineralnej w pokładzie węgla 504 w rejonie Czeladzi // Przegl. gór., 1999. T. 55, № 10. S. 32–40.
697. Pavageau M.-P., Pécheyran C., Krupp E.M. et al. Volatile metal species in coal combustion flue gas // Environ. Sci. Technol., 2002. Vol. 36. P. 1561–1573.
698. Pendias H. Badania geochemiczne węgla z pokładów warstw załerskich Zagłębia Wałbrzyskiego // Kwart. Geol., 1966. T. 10, № 2. P. 296–314.
699. Pentari D., Foscolos A.E., Perdikatis V. Trace element contents in the Domeniko lignite deposit, Elassona basin, Central Greece // Int. J. Coal Geol., 2004. Vol. 58. P. 261–268.
700. Phosphorus in coal // Coal Res. C.S.I.R.O., 1963. № 19. P. 4–5.
701. Pietzner H., Wolf M. Geochemische Untersuchungen an Braunkohlenaschen und Kohlenpetrographische Untersuchungen an Braunkohlen aus dem Niederrheinischen Braunkohlenrevier // Fortschr. Geol. Rheinh. Westfalen., 1964. Bd 12. S. 517–550.
702. Pipiringos G.N. Origin of Elements Associated with Uranium in the Cave Hills Area Harding County South Dakota // U.S. Geol. Surv. Profess. Pap., 1966. № 476-B. 75 p.
703. Pires M., Querol X. Characterization of Candiota (South Brazil) coal and and combustion by-product // Int. J. Coal Geol., 2004. Vol. 60, № 1. P. 57–73.
704. Platz B. Presence of copper in coal and coke // Stahl Eisen, 1887. Bd 7. P. 258.
705. Podder J., Tarek S.A., Hossain T. An investigation into the trace elements distribution in Permian Gondwana coals of Northwestern Bangladesh by proton induced X-ray emission spectroscopy // Prospects for Coal Science in 21st Century / Eds. B.Q. Li, Z.Y. Liu). Shanxi: Sci. Technol. Press, 1999. P. 93–96.
706. Powell A.R. Extraction of germanium and gallium // Chem. Ind. (London), 1954. Vol. 40. P. 1225–1226.
707. Prather J.W., Guin J.A., Tarrer A.R. X-ray fluorescence analysis of trace elements in coal and solvent refined coal // Analytical Methods for Coal and Coal Products. Vol. 3 / Ed. C. Karr. N.Y.: Academic, 1979. P. 357–369.
708. Purchase N.G. Major and trace element variations in Huntly power station ash streams // Proc. Coal Res. Conf. NZ. Vol. 1, R10.1. Wellington: Coal Res. Assoc. NZ, 1987. 8 p.
709. Purchase N.G. Trace elements in New Zealand coals – a review // Proc. Coal Res. Conf. NZ. Vol. 1, 13.1. Wellington: Coal Res. Assoc. NZ, 1985. 10 p.
710. Puszt S., Krztoń A., Komraus J.L. et al. Interactions between organic matter and minerals in two bituminous coals of different rank // Int. J. Coal. Geol., 1997. Vol. 33, № 4. P. 369–386.
711. Querol X., Alastuey A., Plana F. et al. Coal geology and coal quality of the Miocene Mugla basin, Southwestern Anatolia, Turkey // Int. J. Coal. Geol., 1999. Vol. 41, № 4. P. 311–332.
712. Querol X., Alastuey A., Zhuang X. et al. Petrology, mineralogy and geochemistry of the Permian and Triassic coals in the Leping area, Jianxi Province, southeast China // Int. J. Coal. Geol., 2001. Vol. 48, № 1–2. P. 23–45.
713. Querol X., Chenery S. Determination of trace element affinities in coal by laser ablation microprob – inductively coupled plasma mass spectrometry // European Coal Geology. (Eds. M.K.G. Whateley, D.A. Spears). Bath, UK: Geol. Soc. Publ. House, 1995. P. 147–155. (Geol. Soc. Spec. Publ., № 82).
714. Querol X., Fernández-Turiel J.L., López-Soler A. Trace elements in coal and their behaviour during combustion in a large power station // Fuel, 1995. Vol. 74, № 3. P. 331–343.
715. Querol X., Klika Z., Weiss Z. et al. Determination of element affinities by density fractionation of bulk coal samples // Fuel, 2001. Vol. 80, № 1. P. 83–96.
716. Querol X., Whateley M.K.G., Fernández-Turiel J.L., Tuncali E. Mineralogy and geochemistry of the Bepazary lignite, central Anatolia, Turkey // Coal Science / Eds. J.A. Pajares, J.M.D. Tascón. Amsterdam: Elsevier, 1995. P. 159–162. (8th ICCS Proc. Vol. II).
717. Rafter T.A. Boron and strontium in New Zealand coal ashes // Nature, 1945. Vol. 155. P. 332.
718. Ragaini R.C., Ondov J.M. Trace-element emissions from western U.S. coal-fired power plants // International Conference: Modern Trends in Activation Analysis (München, 13–17 Sept. 1976). Pt. 2 / Eds. T. Braun, E. Bujdosó. Lausanne: Elsevier Sequoia – Budapest: Akad. Kiadó, 1977. P. 679–691. (J. Radioanal. Chem., 1977. Vol. 37, № 2).

719. *Ramage H.* Gallium in flue dust // *Nature*, 1927. Vol. 119. P. 783–784.
720. *Rao P.D.* Petrographic, mineralogical and chemical characterization of certain Arctic Alaskan coals from the Cape Beaufort region. Fairbanks: Univ. Alaska, 1980. 66 p. (Miner. Ind. Res. Lab. Univ. Alaska. Rep. № 44).
721. *Rao P.D., Walsh D.E.L.* Nature and distribution of phosphorus minerals in Cook Inlet coals // *Int. J. Coal Geol.*, 1997. Vol. 33, № 1. P. 19–42.
722. *Rasenberger G.* Untersuchungen zur Geochemie der Spurenelemente in Saarkarbonflözen // *Inaug. Diss. Berlin*, 1968. 80 s.
723. *Ren D., Zhao F., Wang Y., Yang S.* Distribution of minor and trace elements in Chinese coals // *Int. J. Coal Geol.*, 1999. Vol. 40, № 2–3. P. 109–118.
724. *Reynolds F.M.* The occurrence of vanadium, chromium, and other minor unusual elements in certain coals // *J. Soc. Chem. Ind.*, 1948. Vol. 67, № 4. P. 341–345.
725. *Rincon J.M., Lesmes L.E., Vargas O., Velazquez J.M.* The analysis of some Colombian coal ashes // *Quim. Ind. (Bogota)*, 1978. Vol. 8, № 5. P. 23–28.
726. *Robbat A., Jr., Finseth D.H., Lett R.O.* Organic titanium in coal and the deposition of titanium on direct liquefaction catalysts: An alternative view // *Fuel*, 1984. Vol. 63, № 12. P. 1710–1715.
727. *Robinson W.O., Bastron H., Murata K.I.* Biogeochemistry of the rare-earth elements with particular reference to hickory trees // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1958. Vol. 14, № 1. P. 55–67.
728. *Rösler H.J., Beuge P., Schrön W., Hahne K., Bräutigam S.* Die anorganischen Komponenten der Braunkohlen und ihre Bedeutung für die Braunkohlenerkundung // *Vorträge zum Berg- und Hüttenmännischen Tag 1976 in Freiberg*. Freiberg, 1977. S. 53–70. (Freib. Forschungsh., C331).
729. *Ruch R.R., Gluscoter H.J., Shimp N.F.* Distribution of Trace Elements in Coal. Washington, D.C.: EPA, 1974. 49 p. (Environ. Protect. Technol. Ser. EPA-650-2-74-118).
730. *Ryczek M.* Występowanie germanu i galu w węglu kamiennym oraz sposoby jego wzbogacania // *gór.*, 1959. T. 15, № 9. S. 420–426.
731. *Sabbioni E., Goetz L., Springer A., Pietra R.* Trace metals from coal-fired power plants: derivation of an average data base for assessment studies of the situation in the European Communities // *Sci. Total Environ.*, 1983. Vol. 29, № 3. P. 213–227.
732. *Sakulpitakphon T., Hower J.C., Schram W.H., Ward C.R.* Tracking mercury from the mine to the power plant: Geochemistry of the Manchester coal bed, Clay County, Kentucky // *Int. J. Coal Geol.*, 2004. Vol. 57, № 2. P. 127–141.
733. *Sakulpitakphon T., Hower J.C., Trimble A.S. et al.* Arsenic and mercury partitioning in fly ash at a Kentucky power plant // *Energy Fuels*, 2003. Vol. 17. P. 1028–1033.
734. *Scandium in Australian coals* // *Coal Res. C.S.I.R.O.*, 1964. № 24. P. 13–14.
735. *Schatzel S.J., Stewart B.W.* Rare earth element sources and modification in the Lower Kittanning coal bed, Pennsylvania: implications for the origin of coal mineral matter and rare earth element exposure in underground mines // *Int. J. Coal Geol.*, 2003. Vol. 54, № 3–4. P. 223–251.
736. *Seames W.S., Sooroshian J., Wendt J.O.L.* Assessing the solubility of inorganic compounds from size-segregated coal fly ash aerosol impactor samples // *J. Aerosol Sci.*, 2002. Vol. 33, № 1. P. 77–90.
737. *Sear L.K.A., Weatherley A.J., Dawson A.* The environmental impact of using fly ash – the UK producers perspective // *Int. Ash. Utiliz. Sympos.*, 2003 (Lexington, KY: 20–22 Oct., 2003). CD-ROM Proc. 13 p.
738. *Seredin V.V.* Rare earth element-bearing coals from the Russian Far East deposits // *Int. J. Coal Geol.*, 1996. Vol. 30, № 1–2. P. 101–129.
739. *Seredin V.V., Shpirt M.Y.* Metalliferous coals: a new potential source of valuable trace elements as by-products // *Coal Science / Eds. J.A. Pajares, J.M.D. Tascón*. Amsterdam: Elsevier, 1995. P. 1649–1652. (8th ICCS Proc. Vol. II).
740. *Shacklette H.T.* Elements content of bryophytes // *U.S. Geol. Surv. Bull.*, 1965. № 1198-D. 21 p.
741. *Shaderman, F.I., Kremenetski, A.A.* Geochemistry of rare elements in recent metalliferous gas-and-vapor systems // 31st Intern. Geol. Congr. (Rio de Janeiro: Aug. 6–17, 2000). CD-ROM.
742. *Shaw D.M.* The geochemistry of indium // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1951. Vol. 2, № 3. P. 185–206.
743. *Shibaoka M.* Geochemical study of the inorganic constituents of the Bowen Basin and other Queensland coals // *Geol. Surv. Queensl. Rept.*, 1971. № 62. P. 49–60. (Proc. Second Bowen Basin Symp.).
744. *Siboni N., Fine M., Bresler V., Loya Y.* Coastal coal pollution increases Cd concentrations in the predatory gastropod *Hexaplex trunculus* and is detrimental to its health // *Marine Pollut. Bull.*, 2004. Vol. 49. P. 111–118.
745. *Sim P.G.* Concentration of some trace elements in New Zealand coals // *Geochemistry* 1977. Wellington: DSIR, 1977. P. 132–137. (N.Z. Dep. Sci. Ind. Res. Bull., № 218).

746. *Simmersbach O.* Arsen in Kohle und Koks // Stahl Eisen, 1917. Bd 37, № 21. S. 502.
747. *Singh R.M., Singh M.P., Chandra D.* Occurrence, distribution and probable source of the trace elements in Ghugus coals, Wardha Valley, districts Chandrapur and Yeotmal, Maharashtra, India // Int. J. Coal. Geol., 1983. Vol. 2, № 4. P. 371–381.
748. *Sinnatt F.S., Baragwanath G.E.* The hydrogenation of Victorian brown coals // Rep. Fuel Res. Station, 1938. Vol. 3. P. 349–503.
749. *Sinnatt F.S., Grounds A., Bayley F.* Origin and nature of the white partings in coal seams as illustrated by the coals of Lancashire, England // Coal Age, 1921. Vol. 20. P. 93–95.
750. *Skogerboe R.K., Wilson S.* Reduction of ionic species by fulvic acid // Anal. Chem., 1981. Vol. 53, № 2. P. 228–232.
751. *Smith A.C.* The determination of trace elements in pulverized-fuel ash // J. Appl. Chem., 1958. Vol. 8. P. 636–645.
752. *Smith R., Campbell J.A., Felix W.D.* Atmospheric trace element pollutants from coal combustion // Min. Eng., 1980. Vol. 32. P. 1603–1613.
753. *Sontag E.* Beitrag zur Kennzeichnung des Gelinits in Braunkohlen // Bergbautechnik, 1967. Jg. 17, № 8. S. 395–399.
754. *Sontag E.* Die Spurenelementführung des 2 und 4. Niederlausitzer Flözhorizontes // Bergakademie, 1965. Jg. 17, № 7. S. 403–414.
755. *Spears D.A.* A review of Chlorine and Bromine in some UK coals // Int. J. Coal., Geol., 2005. Vol. 64, № 3–4. P. 257–265.
756. *Spears D.A., Rice C.M.* An Upper Carboniferous tonstein of volcanic origin // Sedimentology, 1973. Vol. 20, № 2. P. 281–294.
757. *Spears D.A., Zheng Y.* Geochemistry and origin of elements in some UK coals // Int. J. Coal Geol., 1999. Vol. 38, № 3–4. P. 161–179.
758. *Stock A., Cucuel F.* Die Verbreitung des Quecksilbers // Naturwissensch., 1934. Bd 22, № 22/24. S. 390–393.
759. *Stolper W.* Untersuchungen über die Jodgehalte der festen Brennstoffe und ihrer Producte im Heimblick auf eine Jodgewinnung // Bergakademie, 1956. Bd. 8. S. 587–588.
760. *Stone R.W.* Coal near the Black hills Wyoming–South Dacota // U.S. Geol. Surv. Bull., 1912. № 499. P. 1–66.
761. *Straughan I.R., Elseewi A.A., Page A.L. et al.* Fly ash-derived strontium as an index to monitor deposition from coal-fired power plants // Science, 1981. Vol. 212, № 4500. P. 1267–1269.
762. *Stricker G.D., Tripp R.B., McHugh J.B. et al.* Gold in the Usibelli Group coals, Nenana coal field, Alaska // U.S. Geol. Surv. Bull., 1992. № 2041. P. 93–97.
763. *Strock L.W.* Zur Geochemie des Lithiums // Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl., 1936. Fach. IV, H. 1. S. 171–204.
764. *Stutzer O.* Kohle (Allgemeine Kohlengologie). Berlin: Gebr. Borntraeger, 1914. 345 s.
765. *Sun J., Jervis R.E.* Concentrations and distributions of trace and minor elements in Chinese and Canadian coals and ashes // Proceedings of the 7th International Conference MTAA Modern Trends Activation Analysis (Copenhagen, 23–27 June, 1986). Pt. 5 / Eds. K. Heydorn, T. Braun, E. Bujdosó. Lausanne: Elsevier Sequoia, Budapest: Akad. Kiadó, 1987. P. 89–99. (J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles, 1987. Vol. 114, № 1).
766. *Swaine D.J.* Occurrence of nickel in coal and dirt samples from the Coal Cliff Colliery (Bulli Seam) // Austral. J. Sci., 1961. Vol. 23. P. 301–302.
767. *Swaine D.J.* Scandium in Australian coals and related materials // Amer. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Prepr., 1964. Vol. 8, № 3. P. 172–177.
768. *Swaine D.J.* Trace Elements in Coal. London: Butterworths, 1990. 278 p. Swaine, 1991. P. 157.
769. *Swaine D.J.* Trace elements in coal. II. Origin, mode of occurrence and economic importance // Austral. CSIRO, Coal. Res. Div., 1962. № 45. P. 21–109.
770. *Swaine D.J., Godbeer W.C., Morgan N.C.* Variations in Contents of Trace Elements in Coal from One Seam // Rep. NERDDP, 1984. № EG84/339. 103 p.
771. *Swaine D.J., Taylor G.F.* Arsenic in phosphatic boiler deposits // J. Inst. Fuel, 1970. Vol. 43, № 354. P. 261.
772. *Swanson V.E., Medlin J.H., Hatch J.R. et al.* Collection, Chemical Analysis and Evaluation of coal samples in 1975 // U.S. Geol. Surv. Open-File Rep., 1976. № 76-468. 503 pp.
773. *Szalay A., Szilágyi M.* Accumulation of microelements in peat, humic acids and coal // Advances in Organic Geochemistry / Eds. P.A. Schenck, I. Havenaar. Oxford: Pergamon Press, 1969. P. 567–578. (Proc. 4th Int. Meet., 1968).
774. *Takacs P., Horvath A., Nadasy M.* Germanium es gallium szenfeldolgozasi mellektermekekből történő előállításának hazai lehetőségei // Kohasz. lapok, 1959. Köt. 14, № 7. Old. 327–330.

775. *Tewalt S.J., Finkelman R.B., Hildebrand R.T.* Lignite chemical characteristics and trends in the Fort Union region, North Dakota and Montana // *Geology and Utilization of Fort Union Lignites* / Eds. R.B. Finkelman, S.J. Tewalt, D.J. Daly. Reston, Va: Environ. Coal Assoc., 1992. P. 97–110.
776. *Thilo E.* Über die Resultate der Analysen zweier Kohlenaschen // *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 1934. Bd. 218, H. 2. S. 201–209.
777. *Tomschey O., Harman M., Blasko D.* Trace element distribution in the Pukanec lignite deposit // *Geol. zb. Geol. Carp.*, 1986. Vol. 37, № 2. P. 137–146.
778. *Tomza U.* Trace element content of some Polish hard and brown coals // *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.*, 1987. № 119. P. 387–396.
779. *Tuncali E., Palmer C.A., Finkelman R.B.* Characterization of Turkish coals: An example of international cooperation to develop a World Coal Quality Inventory (WoCQI) // 26th Int. Tech. Conf. Coal Util. Fuel Systems Proc. (Sheraton Sand Key Clearwater, Florida, USA: March 5–8, 2001). 2001. P. 647–658.
780. *Vajič M., Jakšič M., Fazinič S. et al.* Studies of trace element distribution at the coal-rock interface // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.*, 1984. Vol. B49, № 1/4. P. 336–339.
781. *Valkovič V.* Trace Elements in Coal. Boca Raton, Fla: Chem. Rubber Co. Press, 1983. Vol. 1. 210 p. Vol. 2. 281 p.
782. *Van der Flier-Keller E.* Platinum group elements in Tulameen coal, British Columbia, Canada // *Econ. Geol.* 1991. Vol. 86, № 2. P. 387–395.
783. *Van der Flier-Keller E., Fyfe W.S.* Geochemistry of two Cretaceous coal-bearing sequences: James Bay Lowlands, northern Ontario and Peace River Basin, northeast British Columbia // *Can. J. Earth Sci.*, 1987. Vol. 24, № 5. P. 1038–1052.
784. *Van der Flier-Keller E., Goodarzi F.* Geological controls on major and trace element contents of Cretaceous coals of Vancouver Island, Canada // *Symp. Coal: Form., Occur. and Relat. Prop.* (Orleans: 12–15 Sept. 1989). 1991. P. 255–265. (France Soc. geol. Bull. T. 162, № 2).
785. *Vassilev S., Eskenazy G., Karaivanova E.* Chlorine and bromine in Bulgarian coals and their combustion wastes // *C. r. Acad. Bulg. Sci.*, 1997. T. 50, № 7–8. P. 54–48.
786. *Vassilev S.V., Eskenazy G.M., Tarassov M.P., Dimov V.I.* Mineralogy and geochemistry of a vitrain lens with unique trace element content from the Vulche Pole coal deposit, Bulgaria // *Geol. Balc.*, 1995. Vol. 25, № 3–4. P. 111–124.
787. *Vassilev S.V., Eskenazy G.M., Vassileva C.G.* Behaviour of elements and minerals during preparation and combustion of the Pernik coal, Bulgaria // *Fuel. Proc. Technol.*, 2001. Vol. 72, № 1. P. 103–129.
788. *Vassilev S.V., Eskenazy G.M., Vassileva C.G.* Contents, modes of occurrence and behaviour of chlorine and bromine in combustion wastes from coal power station // *Fuel*, 2000. Vol. 79. P. 923–937.
789. *Vassilev S.V., Eskenazy G.M., Vassileva C.G.* Contents, modes of occurrence and origin of chlorine and bromine in coal // *Fuel*, 2000. Vol. 79, № 8. P. 903–921.
790. *Vassilev S.V., Menendez R.* Phase-mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. 4. Characterization of heavy concentrates and improved fly ash residues // *Fuel*, 2005. Vol. 84, № 7–8. P. 973–991.
791. *Vassilev S.V., Menendez R., Borrego A.G. et al.* Phase-mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. 3. Characterization of magnetic and char concentrates // *Fuel*, 2004. Vol. 83. P. 1563–1583.
792. *Vassilev S.V., Vassileva C.* Geochemistry of coals, coal ashes and combustion wastes from coal-fired power stations // *Fuel Process. Technol.*, 1997. Vol. 51. P. 19–45.
793. *Vassilev S., Vassileva C. G., Karayigit A.I. et al.* Phase-mineral and chemical composition of fractions separated from composite fly ashes at the Soma power station, Turkey // *Int. J. Coal Geol.*, 2005. Vol. 61. P. 65–85.
794. *Vassileva C.G.* Some environmental aspects related to water-soluble fractions in Bulgarian coals and fly ashes // *C. r. Acad. bulg. Sci.*, 2004. T. 57, № 7. P. 71–76.
795. *Vlassopoulos D., Wood S.A., Mucci A.* Gold speciation in natural waters: II. The importance of organic complexing – Experiments with some simple model ligands // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1990. Vol. 54, № 6. P. 1575–1586.
796. *Wache R.* Untersuchungen über das Vorkommen von Jod in Wässer und Kohlen und über einige Düngeversuche mit Jodsalzen // *Mitt. Lab. Preuss. Geol. Landesanst.*, 1931. № 13. S. 43–52.
797. *Wagner N.J., Hlatshwyo B.* The occurrence of potentially hazardous trace elements in five Highveld coals, South Africa // *Int. J. Coal. Geol.*, 2005. Vol. 63. P. 228–246.
798. *Wait C.E.* The occurrence of titanium // *J. Chem. Soc.*, 1896. Vol. 18. P. 402.

799. Wang Y., Ren D., Zhao F. Comparative leaching experiments for trace elements in raw coal, fly ash and bottom ash // *Int. J. Coal Geol.*, 1995. Vol. 40, № 2–3. P. 103–108.
800. Ward C.R. Mineral matter in Australian bituminous coals // *Austral. Inst. Mining Metallurgy Proc.*, 1978. № 267. P. 7–25.
801. Ward C. Mode of occurrence of trace elements in some Australian coals // *Coal Geol.*, 1980. Vol. 2, № 2. P. 77–98.
802. Ward C.R., Spears D.A., Booth C.A. et al. Mineral matter and trace elements in coals of the Gunnedah Basin, New South Wales, Australia // *Int. J. Coal Geol.*, 1999. Vol. 40, № 4. P. 281–308.
803. Ward N.J., Kerr S.A., Otsuka T. Multielement content of coal by neutron activation analysis techniques // 7th Int. Conf. Modern Trends Activation Anal., Proc. Copenhagen, 1986. P. 1077–1086.
804. Warwick P.D., Crowley S.S., Ruppert L.F., Pontolillo J. Petrography and geochemistry of selected lignite beds in the Gibbons Creek mine (Manning Formation, Jackson Group, Paleocene) of east-central Texas // *Int. J. Coal Geol.*, 1997. Vol. 34, № 3–4. P. 307–326.
805. Walling R.J., Walling H.R. Trace-element loss during ashing of South African coals // *Int. Symp. Anal. Chem. in the Exploration, Mining and Processing of Materials. Abstr. (Johannesburg)*. Oxford: Pergamon Press, 1976. P. 160–163.
806. Wegehaupt H. Zur Petrographie und Geochemie des höheren Westfal A von Westerholt // *Fortschr. Geol. Rheinl. Westfalen.*, 1962. Bd. 3, H. 2. S. 445–496.
807. White D.M., Edwards L.O., DuBose D.A. Trace Elements in Texas Lignite // *Rep. TENRAC/EDF-094*, 1983. 97 p.
808. White E.W. Uranium mineralization in some North and South Dakota lignites. Pens. State Univ., College Mineral Ind. Tech. Rept., 1958. 79 p. (NYO-7948).
809. Widawska-Kuśmierska J. Dependence of the gallium content in coal ashes and rocks accompanying coal seams on their chemical composition // *Polon. Acad. Sci. Bull. Ser. Sci. Terre*, 1975. Vol. 23, № 2. S. 97–106.
810. Widawska-Kuśmierska J. Occurrence of gallium in coal fractions of different specific weight // *Polon. Acad. Sci. Bull. Ser. Sci. Terre*, 1975. Vol. 23, № 2. S. 89–95.
811. Widawska-Kuśmierska J. The influence of mineral matter (ash) content on the gallium concentration in bituminous coals // *Polon. Acad. Sci. Bull. Ser. Sci. Terre*, 1973. Vol. 21, № 1. S. 9–18.
812. Widawska-Kuśmierska J. The occurrence of gallium in Polish bituminous coals // *Polon. Acad. Sci. Bull. Ser. Sci. Terre*, 1973. Vol. 21, № 1. S. 1–8.
813. Widawska-Kuśmierska J. Występowanie pierwiastków śladowych w polskich węglach kamiennych // *Przegl. gór.*, 1981. T. 37, № 7–8. S. 455–459.
814. Wigley F., Williamson J., Miles N.J. The distribution of trace elements in a UK bituminous coal // *Prospects for Coal Science in 21st Century* / Eds. B.Q. Li, Z.Y. Liu. Shanxi: Sci. Technol. Press, 1999. P. 41–44.
815. Wilke-Dörfurt E., Römerspreger H. Über den Jodgehalt der Kohlen // *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 1930. Bd. 186, H. 2. S. 159–164.
816. Willis J.P. Trace-element studies on South African coals and fly ash // *S. Africa Geol. Soc. Spec. Publ.*, 1983. Vol. 7. P. 129–135.
817. Willis J.P., Hart R.J., De Roberts J.R. Some features of trace element distributions in South African coals (abstr.) // *J. Coal Qual.*, 1989. Vol. 8, № 3–4. P. 124.
818. Wong A.S., Hower J.C., Robertson J.D. et al. Fluorine partitioning in flue-gas desulfurization: examples from coal-fired power plants in Kentucky // *J. Coal Qual.*, 1994. Vol. 13, № 3–4. P. 81–87.
819. Wong J., Maylotte D.H., Lytle F.W. et al. EXAFS and XANES investigations of trace vanadium and titanium in coal // *Springer Ser. Chem. Phys.*, 1983. Vol. 27. P. 206–209.
820. Wood S.A. The interaction of dissolved platinum with fulvic acid and simple organic acid analogues in aqueous solutions // *Can. Miner.*, 1990. Vol. 28. Pt 3. P. 665–673.
821. Yan R., Gauthier D., Flamant G. Partitioning of trace elements in the flue gas from coal combustion // *Combust. Flame*, 2001. Vol. 125, № 1–2. P. 942–954.
822. Ye Z.H., Lin Z.-Q., Whiting S.N. et al. Possible use of constructed wetland to remove selenocyanate, arsenic, and boron from electric utility wastewater // *Chemosphere*, 2003. Vol. 52. P. 1571–1579.
823. Ylirokanen I., Lehto S. The occurrence of rare earth elements in some Finnish mires // *Geol. Soc. Finl. Bull.*, 1995. Vol. 67, № 2. P. 29–38.
824. Yossifova M. Petrographic and mineral characterization of Balkan coals and their solid waste products from coal preparation // *Coal Science* / Eds. J.A. Pajares, J.M.D. Tascon. Proc. 8th Int. Conf. Coal Sci. Vol. 1 (Oviedo: Sept. 10–15 1995). Amsterdam: Elsevier, 1995. P. 135–138.

825. *Yudovich Ya.E.* Coal inclusions in sedimentary rocks: a geochemical phenomenon. A review // *Int. J. Coal. Geol.*, 2003. Vol. 56, № 3–4. P. 203–222.
826. *Yudovich Ya.E.* Notes on the marginal enrichment of Germanium in coal beds // *Int. J. Coal. Geol.*, 2003. Vol. 56. P. 223–232.
827. *Yudovich Ya.E., Ketris M.P.* Arsenic in coal: a review // *Int. J. Coal. Geol.*, 2005. Vol. 61. P. 141–196.
828. *Yudovich Ya.E., Ketris M.P.* Geochemistry of Black Shales. Syktyvkar: Prolog, 1997. 212 p.
829. *Yudovich Ya.E., Ketris M.P.* Mercury in coal: a review. Pt. 1 // *J. Coal. Geol.*, 2005. Vol. 62, № 3. P. 107–134.
830. *Yudovich Ya.E., Ketris M.P.* Mercury in coal: a review. Pt. 2 // *J. Coal. Geol.*, 2005. Vol. 62, № 3. P. 135–165.
831. *Zajusz-Zubek E., Konieczynski J.* Dynamics of trace elements release in a coal pyrolysis process // *Fuel*, 2003. T. 82, № 10. P. 1281–1290.
832. *Zeng R., Zhuang X., Koukouzas N., Xu W.* Characterization of trace elements in sulphur-rich Late Permian coals in the Heshan coal field, Guangxi, South China // *Int. J. Coal Geol.*, 2005. Vol. 61, № 1–2. P. 87–95.
833. *Zeng T.F., Sarofim A.F., Senior C.L.* Vaporization of arsenic, selenium and antimony during coal combustion // *Combust. Flame*, 2001. Vol. 126, № 3. P. 1714–1724.
834. *Zhang J., Ren D.Y., Zhu Y. et al.* Mineral matter and potentially hazardous trace elements in coals from Qianxi Fault Depression Area in Southwestern Guizhou, China // *Int. J. Coal Geol.*, 2004. Vol. 57, № 1. P. 49–61.
835. *Zhao F., Ren D., Zhang W., Tang Y.* The geochemical characteristics of chlorine in coal from Pingshuo surface mine, Shanxi province // *Prospects for Coal Science in 21st Century* / Eds. B.Q. Li, Z.Y. Liu. Shanxi: Sci. Technol. Press, 1999. P. 161–164.
836. *Zhou Y., Ren Y.* Gallium distribution in coal of Late Permian coal fields, southwestern China, and its geochemical characteristics in the oxidized zone of coal seams // *Int. J. Coal Geol.*, 1981. Vol. 1, № 2. P. 235–260.
837. *Zubovic P.* Physicochemical properties of certain minor elements as controlling factors in their distribution in coal // *Coal Science* / Ed. R.F. Gould. Washington: Amer. Chem. Soc., 1966. P. 211–231. (Adv. Chem. Ser., № 55).
838. *Zubovic P., Oman C.L., Bragg L.J. et al.* Chemical Analysis of 659 Coal Samples from the Eastern United States // *U.S. Geol. Surv. Open-File Rep.*, 1980. № 80-2003. 517 p.
839. *Zubovic P., Sheffey N.B., Stadnichenko T.M.* Distribution of Minor Elements in Some Coals in the Western and Southwestern Regions of the Interior Coal Province // *U.S. Geol. Surv. Bull.*, 1967. № 1117-D. 33 p.
840. *Zubovic P., Stadnichenko T.M., Sheffey N.B.* Chemical basis of minor-element associations in coal and other carbonaceous sediments // *U.S. Geol. Surv. Profess. Pap.*, 1961. № 424-D. P. D345–D348.
841. *Zubovic P., Stadnichenko T.M., Sheffey N.B.* Distribution of Minor Elements in Coal Beds of the Eastern Interior Region // *U.S. Geol. Surv. Bull.*, 1964. № 1117-B. 41 p.
842. *Zubovic P., Stadnichenko T.M., Sheffey N.B.* Distribution of Minor Elements in Coals of the Appalachian Region // *U.S. Geol. Surv. Bull.*, 1966. № 1117-C. 37 p.

| | |
|---|----|
| Введение | 5 |
| Глава 1. Типичные катионогенные элементы-литофилы: Li, Rb, Cs, Tl, Sr, Ba, Ra .. | 9 |
| 1.1. Литий | 9 |
| 1.1.1. Особенности геохимии лития в зоне гипергенеза | 9 |
| 1.1.2. Оценки угольных кларков | 10 |
| 1.1.3. Новые оценки | 10 |
| 1.1.4. Некоторые литиеносные угли | 11 |
| 1.1.5. Угольные включения | 13 |
| 1.1.6. Факторы распределения | 14 |
| 1.1.7. Формы нахождения | 16 |
| 1.1.8. Вопросы генезиса | 19 |
| 1.1.9. Поведение Li при сжигании углей | 20 |
| 1.1.10. Выводы | 22 |
| 1.2. Рубидий | 22 |
| 1.3. Цезий | 23 |
| 1.3.1. Особенности геохимии цезия в зоне гипергенеза | 23 |
| 1.3.2. Оценки угольных кларков | 25 |
| 1.3.3. Новые оценки | 26 |
| 1.3.4. Некоторые цезиеносные угли | 27 |
| 1.3.5. Угольные включения | 29 |
| 1.3.6. Формы нахождения | 29 |
| 1.3.7. Факторы распределения | 33 |
| 1.3.8. Вопросы генезиса | 35 |
| 1.3.9. Поведение Cs при сжигании углей | 35 |
| 1.3.10. Выводы | 37 |
| 1.4. Таллий | 37 |
| 1.5. Стронций | 38 |
| 1.5.1. Особенности геохимии Sr в зоне гипергенеза | 38 |
| 1.5.2. Оценки угольных кларков | 40 |
| 1.5.3. Новые оценки | 40 |
| 1.5.4. Некоторые стронциеносные угли | 41 |
| 1.5.5. Угольные включения | 44 |
| 1.5.6. Формы нахождения | 44 |
| 1.5.7. Факторы распределения | 53 |
| 1.5.8. Вопросы генезиса | 60 |
| 1.5.9. Поведение Sr при сжигании углей | 64 |
| 1.5.10. Вопросы экологии | 66 |
| 1.5.11. Выводы | 67 |
| 1.6. Барий | 68 |
| 1.6.1. Особенности геохимии бария в зоне гипергенеза | 68 |
| 1.6.2. Оценки угольных кларков | 71 |
| 1.6.3. Новые оценки | 71 |
| 1.6.4. Некоторые бариеносные угли | 72 |
| 1.6.5. Угольные включения | 75 |
| 1.6.6. Формы нахождения | 75 |
| 1.6.7. Факторы распределения | 82 |
| 1.6.8. Вопросы генезиса | 87 |
| 1.6.9. Поведение Ba при сжигании углей | 90 |
| 1.6.10. Выводы | 92 |
| 1.7. Радий | 93 |

| | |
|---|-----------|
| 1.7.1. Оценка кларка | 93 |
| 1.7.2. Виртуальные фракции и модальные формы | 94 |
| 1.7.3. Поведение Ra при сжигании углей | 94 |
| 1.7.4. Краткие выводы | 94 |
| Глава 2. Катионо- и анионообразующие литофилы с постоянной валентностью: Be, Sc, R3E, Ga, Ge | 95 |
| 2.1. Бериллий | 95 |
| 2.2. Скандий | 97 |
| 2.2.1. Проблема анализа | 97 |
| 2.2.2. Особенности геохимии скандия в зоне гипергенеза | 98 |
| 2.2.3. Оценки угольных кларков | 99 |
| 2.2.4. Новые оценки | 100 |
| 2.2.5. Некоторые скандиеносные угли | 101 |
| 2.2.6. Угольные включения | 105 |
| 2.2.7. Формы нахождения | 105 |
| 2.2.8. Факторы распределения | 111 |
| 2.2.9. Вопросы генезиса | 115 |
| 2.2.10. Поведение Sc при сжигании углей | 116 |
| 2.2.11. Выводы | 118 |
| 2.3. Редкоземельные элементы | 119 |
| 2.3.1. Особенности геохимии РЗЭ в зоне гипергенеза | 120 |
| 2.3.2. Об угольных кларках РЗЭ | 121 |
| 2.3.3. Некоторые угли, обогащенные РЗЭ | 123 |
| 2.3.4. Формы нахождения | 125 |
| 2.3.5. Факторы распределения | 130 |
| 2.3.6. Вопросы генезиса | 132 |
| 2.4. Иттрий | 138 |
| 2.4.1. Проблема анализа | 139 |
| 2.4.2. Особенности геохимии иттрия в зоне гипергенеза | 139 |
| 2.4.3. Оценки угольных кларков | 140 |
| 2.4.4. Новые оценки | 140 |
| 2.4.5. Некоторые угли, обогащенные иттрием | 141 |
| 2.4.6. Угольные включения | 143 |
| 2.4.7. Формы нахождения | 144 |
| 2.4.8. Факторы распределения | 147 |
| 2.4.9. Вопросы генезиса | 149 |
| 2.4.10. Поведение Y при сжигании углей | 151 |
| 2.4.11. Выводы | 151 |
| 2.5. Лантан | 152 |
| 2.5.1. Особенности геохимии лантана в зоне гипергенеза | 152 |
| 2.5.2. Оценка угольных кларков | 153 |
| 2.5.3. Новые оценки | 154 |
| 2.5.4. Некоторые лантаноносные угли | 156 |
| 2.5.5. Угольные включения | 157 |
| 2.5.6. Формы нахождения | 157 |
| 2.5.7. Факторы распределения | 162 |
| 2.5.8. Вопросы генезиса | 165 |
| 2.5.9. Поведение La при сжигании углей | 167 |
| 2.5.10. Выводы | 168 |
| 2.6. Церий | 168 |
| 2.6.1. Особенности геохимии церия в зоне гипергенеза | 168 |
| 2.6.2. Оценки угольных кларков | 170 |
| 2.6.3. Новые оценки | 171 |
| 2.6.4. Некоторые цериеносные угли | 172 |
| 2.6.5. Угольные включения | 173 |
| 2.6.6. Формы нахождения | 174 |
| 2.6.7. Факторы распределения | 177 |
| 2.6.8. Вопросы генезиса | 179 |
| 2.6.9. Поведение Ce при сжигании углей | 181 |

| | |
|--|------------|
| 2.6.10. Выводы | 183 |
| 2.7. Прочие легкие лантаноиды: Pr, Nd, Sm, Eu | 183 |
| 2.7.1. Легкие лантаноиды в торфах | 183 |
| 2.7.2. Оценки угольных кларков | 184 |
| 2.7.3. Новые оценки | 186 |
| 2.7.4. Оценки региональной углефилльности | 186 |
| 2.7.5. Некоторые угли, обогащенные легкими лантаноидами | 188 |
| 2.7.6. Угольные включения | 190 |
| 2.7.7. Формы нахождения | 190 |
| 2.7.8. Факторы распределения | 195 |
| 2.7.9. Вопросы генезиса | 197 |
| 2.7.10. Поведение легких лантаноидов при сжигании углей | 199 |
| 2.7.11. Выводы | 201 |
| 2.8. Тяжелые лантаноиды (HREE): Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu | 201 |
| 2.8.1. Оценки угольных кларков | 202 |
| 2.8.2. Новые оценки | 204 |
| 2.8.3. Оценки региональной углефилльности | 204 |
| 2.8.4. Некоторые угли, обогащенные тяжелыми лантаноидами | 206 |
| 2.8.5. Угольные включения | 208 |
| 2.8.6. Формы нахождения | 208 |
| 2.8.7. Факторы распределения | 211 |
| 2.8.8. Вопросы генезиса | 212 |
| 2.9. Иттербий | 212 |
| 2.9.1. Особенности геохимии иттербия в зоне гипергенеза | 212 |
| 2.9.2. Оценки угольных кларков | 212 |
| 2.9.3. Новые оценки | 213 |
| 2.9.4. Некоторые угли, обогащенные иттербием | 214 |
| 2.9.5. Угольные включения | 216 |
| 2.9.6. Формы нахождения | 217 |
| 2.9.7. Факторы распределения | 220 |
| 2.9.8. Вопросы генезиса | 222 |
| 2.9.9. Поведение Yb при сжигании углей | 222 |
| 2.9.10. Выводы | 223 |
| 2.10. Галлий | 223 |
| 2.10.1. Особенности геохимии галлия в зоне гипергенеза | 224 |
| 2.10.2. Оценки угольных кларков | 225 |
| 2.10.3. Новые оценки | 225 |
| 2.10.4. Галлиеносные угли | 227 |
| 2.10.5. Угольные включения | 229 |
| 2.10.6. Формы нахождения | 230 |
| 2.10.7. Факторы распределения | 240 |
| 2.10.8. Вопросы генезиса | 248 |
| 2.10.9. Поведение Ga при сжигании углей | 251 |
| 2.10.10. Выводы | 252 |
| 2.11. Германий | 253 |
| Глава 3. Катионо- и анионогенные элементы-литофилы с переменной валентностью: Ti, Zr, Hf, Th, Sn, V, Nb, Ta, Mo, W, U, Re | 257 |
| 3.1. Титан | 257 |
| 3.1.1. Особенности геохимии Ti в зоне гипергенеза | 257 |
| 3.1.2. Оценки угольных кларков | 261 |
| 3.1.3. Новые оценки | 261 |
| 3.1.4. Некоторые титаносные угли | 262 |
| 3.1.5. Угольные включения | 264 |
| 3.1.6. Формы нахождения | 265 |
| 3.1.7. Факторы распределения | 272 |
| 3.1.8. Вопросы генезиса | 276 |
| 3.1.9. Поведение Ti при сжигании углей | 279 |
| 3.1.10. Выводы | 281 |
| 3.2. Цирконий | 282 |

| | |
|---|-----|
| 3.2.1. Особенности геохимии циркония в зоне гипергенеза | 282 |
| 3.2.2. Оценки угольных кларков | 284 |
| 3.2.3. Новые оценки | 284 |
| 3.2.4. Некоторые циркониеносные угли | 285 |
| 3.2.5. Угольные включения | 289 |
| 3.2.6. Формы нахождения | 289 |
| 3.2.7. Факторы распределения | 293 |
| 3.2.8. Вопросы генезиса | 298 |
| 3.2.9. Поведение Zr при сжигании углей | 301 |
| 3.2.10. Выводы | 303 |
| 3.3. Гафний | 304 |
| 3.3.1. Особенности геохимии гафния в зоне гипергенеза | 304 |
| 3.3.2. Оценки угольных кларков | 305 |
| 3.3.3. Новые оценки | 306 |
| 3.3.4. Некоторые гафниеносные угли | 307 |
| 3.3.5. Угольные включения | 308 |
| 3.3.6. Формы нахождения | 309 |
| 3.3.7. Факторы распределения | 311 |
| 3.3.8. Вопросы генезиса | 313 |
| 3.3.9. Поведение Hf при сжигании углей | 315 |
| 3.3.10. Выводы | 315 |
| 3.4. Торий | 316 |
| 3.5. Олово | 317 |
| 3.5.1. Особенности геохимии олова в зоне гипергенеза | 318 |
| 3.5.2. Оценки угольных кларков | 318 |
| 3.5.3. Новые оценки | 319 |
| 3.5.4. Некоторые оловоносные угли | 320 |
| 3.5.5. Угольные включения | 321 |
| 3.5.6. Формы нахождения | 322 |
| 3.5.7. Факторы распределения | 325 |
| 3.5.8. Вопросы генезиса | 327 |
| 3.5.9. Поведение Sn при сжигании углей | 328 |
| 3.5.10. Выводы | 329 |
| 3.6. Ванадий | 330 |
| 3.7. Ниобий | 332 |
| 3.7.1. Особенности геохимии ниобия в зоне гипергенеза | 332 |
| 3.7.2. Оценки угольных кларков | 333 |
| 3.7.3. Новые оценки | 333 |
| 3.7.4. Ниобиеносные угли | 334 |
| 3.7.5. Угольные включения | 336 |
| 3.7.6. Формы нахождения | 336 |
| 3.7.7. Факторы распределения | 338 |
| 3.7.8. Вопросы генезиса | 340 |
| 3.7.9. Поведение Nb при сжигании углей | 341 |
| 3.7.10. Краткие выводы | 341 |
| 3.8. Тантал | 341 |
| 3.8.1. Особенности геохимии тантала в зоне гипергенеза | 342 |
| 3.8.2. Оценки угольных кларков | 342 |
| 3.8.3. Новые оценки | 343 |
| 3.8.4. Некоторые танталоносные угли | 343 |
| 3.8.5. Угольные включения | 344 |
| 3.8.6. Формы нахождения | 345 |
| 3.8.7. Факторы распределения | 348 |
| 3.8.8. Вопросы генезиса | 349 |
| 3.8.9. Поведение Ta при сжигании углей | 350 |
| 3.8.10. Краткие выводы | 351 |
| 3.9. Молибден | 351 |
| 3.10. Вольфрам | 353 |
| 3.10.1. Особенности геохимии вольфрама в зоне гипергенеза | 353 |
| 3.10.2. Оценки угольных кларков | 355 |

| | |
|--|------------|
| 3.10.3. Новые оценки | 355 |
| 3.10.4. Некоторые вольфрамоносные угли | 356 |
| 3.10.5. Угольные включения | 359 |
| 3.10.6. Формы нахождения | 359 |
| 3.10.7. Факторы распределения | 361 |
| 3.10.8. Вопросы генезиса | 363 |
| 3.10.9. Поведение W при сжигании углей | 366 |
| 3.10.10. Выводы | 367 |
| 3.11. Уран | 368 |
| 3.12. Рений | 372 |
| 3.12.1. Рений в углях Узбекистана, России и Украины | 372 |
| 3.12.2. Оценки угольного кларка | 372 |
| 3.12.3. Ренийносные «лигниты» Испании | 373 |
| 3.12.4. Re в инфильтрационных урано-угольных месторождениях | 374 |
| 3.12.5. Форма нахождения | 375 |
| 3.12.6. Поведение Re при сжигании углей | 376 |
| 3.12.7. Краткие выводы | 376 |
| Глава 4. Типичные анионообразующие литофилы: В, Р, F, Cl, Br, I | 378 |
| 4.1. Бор | 378 |
| 4.2. Фосфор | 380 |
| 4.3. Фтор | 382 |
| 4.4. Хлор | 384 |
| 4.5. Бром | 385 |
| 4.5.1. Проблема анализа | 386 |
| 4.5.2. Особенности геохимии Br в зоне гипергенеза | 387 |
| 4.5.3. Оценки угольных кларков | 389 |
| 4.5.4. Новые оценки | 389 |
| 4.5.5. Некоторые бромоносные угли | 390 |
| 4.5.6. Формы нахождения | 391 |
| 4.5.7. Факторы распределения | 395 |
| 4.5.8. Вопросы генезиса | 397 |
| 4.5.9. Поведение Br при сжигании углей | 398 |
| 4.5.10. Краткие выводы | 399 |
| 4.6. Йод | 400 |
| 4.6.1. Особенности геохимии йода в зоне гипергенеза | 400 |
| 4.6.2. Оценки угольных кларков | 401 |
| 4.6.3. Новые оценки | 402 |
| 4.6.4. Формы нахождения | 402 |
| 4.6.5. Вопросы генезиса | 403 |
| 4.6.6. Вопросы экологии | 403 |
| 4.6.7. Краткие выводы | 404 |
| Глава 5. Металлы-сульфофилы: Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, In, Pb, Bi | 405 |
| 5.1. Медь | 405 |
| 5.2. Серебро | 407 |
| 5.2.1. Особенности геохимии серебра в зоне гипергенеза | 407 |
| 5.2.2. Оценки угольного кларка | 410 |
| 5.2.3. Новые оценки | 410 |
| 5.2.4. Некоторые угли, обогащенные серебром | 412 |
| 5.2.5. Угольные включения | 415 |
| 5.2.6. Формы нахождения | 416 |
| 5.2.7. Факторы распределения | 418 |
| 5.2.8. Вопросы генезиса | 421 |
| 5.2.9. Поведение серебра при сжигании углей | 422 |
| 5.2.10. Краткие выводы | 423 |
| 5.3. Золото | 424 |
| 5.3.1. Особенности геохимии золота в зоне гипергенеза | 425 |
| 5.3.2. Оценки угольного кларка | 429 |
| 5.3.3. Новые оценки | 430 |

| | |
|--|------------|
| 5.3.4. Некоторые золотоносные угли | 431 |
| 5.3.5. Угольные включения | 436 |
| 5.3.6. Формы нахождения | 436 |
| 5.3.7. Факторы распределения | 440 |
| 5.3.8. Вопросы генезиса | 442 |
| 5.3.9. Золото в золошлаковых отходах | 448 |
| 5.3.10. Краткие выводы | 449 |
| 5.4. Цинк | 450 |
| 5.5. Кадмий | 451 |
| 5.6. Ртуть | 452 |
| 5.7. Индий | 453 |
| 5.7.1. Особенности геохимии индия в зоне гипергенеза | 454 |
| 5.7.2. Оценки угольных кларков | 455 |
| 5.7.3. Новые оценки | 455 |
| 5.7.4. Распределение и формы нахождения | 456 |
| 5.7.5. Поведение In при сжигании углей | 456 |
| 5.7.6. Краткие выводы | 457 |
| 5.8. Свинец | 457 |
| 5.9. Висмут | 459 |
| Глава 6. Неметаллы-сульфофилы: As, Sb, Se, Te | 461 |
| 6.1. Мышьяк | 461 |
| 6.2. Сурьма | 464 |
| 6.3. Селен | 465 |
| 6.4. Теллур | 466 |
| 6.4.1. Особенность геохимии теллура | 466 |
| 6.4.2. Предварительная оценка угольного кларка | 466 |
| 6.4.3. Поведение Te при сжигании углей | 467 |
| 6.4.4. Краткие выводы | 468 |
| Глава 7. Элементы-сидерофилы: Cr, Mn, Co, Ni, PGE | 469 |
| 7.1. Хром | 469 |
| 7.2. Марганец | 470 |
| 7.3. Кобальт | 472 |
| 7.4. Никель | 473 |
| 7.5. Сидерофилы группы платины | 476 |
| 7.5.1. Особенности геохимии платиноидов в зоне гипергенеза | 476 |
| 7.5.2. Содержания PGE и оценки угольных кларков | 477 |
| 7.5.3. Вопросы генезиса | 485 |
| Заключение | 488 |
| Список литературы | 493 |
| Contents | 533 |

CONTENTS

| | |
|--|----|
| Introduction | 5 |
| Chapter 1. Typical cation-producing lithophiles: Li, Rb, Cs, Sr, Ba, Tl, Ra | 9 |
| 1.1. Lithium | 9 |
| 1.1.1. Some peculiarities of Li geochemistry in the environment | 9 |
| 1.1.2. Estimation of coal Clarke values of Li | 10 |
| 1.1.3. New estimations | 10 |
| 1.1.4. Some coals enriched in Li | 11 |
| 1.1.5. Coal inclusions | 13 |
| 1.1.6. Modes of occurrence | 14 |
| 1.1.7. Factors controlling the Li distribution | 16 |
| 1.1.8. Genetic topics | 19 |
| 1.1.9. Behaviour of Li in coal combustion | 20 |
| 1.1.10. Summary | 22 |
| 1.2. Rubidium | 22 |
| 1.3. Cesium | 23 |
| 1.3.1. Some peculiarities of Cs geochemistry in the environment | 23 |
| 1.3.2. Estimation of coal Clarke values of Cs | 25 |
| 1.3.3. New estimations | 26 |
| 1.3.4. Some coals enriched in Cs | 27 |
| 1.3.5. Coal inclusions | 29 |
| 1.3.6. Modes of occurrence | 29 |
| 1.3.7. Factors controlling the Cs distribution | 33 |
| 1.3.8. Genetic topics | 35 |
| 1.3.9. Behaviour of Cs in coal combustion | 35 |
| 1.3.10. Summary | 37 |
| 1.4. Thallium | 37 |
| 1.5. Strontium | 38 |
| 1.5.1. Some peculiarities of Sr geochemistry in the environment | 38 |
| 1.5.2. Estimation of coal Clarke values of Sr | 40 |
| 1.5.3. New estimations | 40 |
| 1.5.4. Some coals enriched in Sr | 41 |
| 1.5.5. Coal inclusions | 44 |
| 1.5.6. Modes of occurrence | 44 |
| 1.5.7. Factors controlling the Sr distribution | 53 |
| 1.5.8. Genetic topics | 60 |
| 1.5.9. Behaviour of Sr in coal combustion | 64 |
| 1.5.10. Environmental topics | 66 |
| 1.5.11. Summary | 67 |
| 1.6. Barium | 68 |
| 1.6.1. Some peculiarities of Ba geochemistry in the environment | 68 |
| 1.6.2. Estimation of coal Clarke values of Ba | 71 |
| 1.6.3. New estimations | 71 |
| 1.6.4. Some coals enriched in Ba | 72 |
| 1.6.5. Coal inclusions | 75 |
| 1.6.6. Modes of occurrence | 75 |
| 1.6.7. Factors controlling the Ba distribution | 82 |
| 1.6.8. Genetic topics | 87 |
| 1.6.9. Behaviour of Ba in coal combustion | 90 |
| 1.6.10. Summary | 92 |
| 1.7. Radium | 93 |

| | |
|---|-----------|
| 1.7.1. Estimation of coal Clarke values of Ra | 93 |
| 1.7.2. Virtual fractions and modes of occurrence | 94 |
| 1.7.3. Behaviour of Ra in coal combustion | 94 |
| 1.7.4. Short summary | 94 |
| Chapter 2. Cation- and anionproducing lithophiles with constant valency: Be, Sc, REE, Ga, Ge | 95 |
| 2.1. Beryllium | 95 |
| 2.2. Scandium | 97 |
| 2.2.1. Analytical problem | 97 |
| 2.2.2. Some peculiarities of Sc geochemistry in the environment | 98 |
| 2.2.3. Estimation of coal Clarke values of Sc | 99 |
| 2.2.4. New estimations | 100 |
| 2.2.5. Some coals enriched in Sc | 101 |
| 2.2.6. Coal inclusions | 105 |
| 2.2.7. Modes of occurrence | 105 |
| 2.2.8. Factors controlling the Sc distribution | 111 |
| 2.2.9. Genetic topics | 115 |
| 2.2.10. Behaviour of Sc in coal combustion | 116 |
| 2.2.11. Summary | 118 |
| 2.3. Rare earth elements | 119 |
| 2.3.1. Some peculiarities of REE geochemistry in the environment | 120 |
| 2.3.2. On the coal Clarks of REE | 121 |
| 2.3.3. Some coals enriched in REE | 123 |
| 2.3.4. Modes of occurrence | 125 |
| 2.3.5. Factors controlling the REE distribution | 130 |
| 2.3.6. Genetic topics | 132 |
| 2.4. Yttrium | 138 |
| 2.4.1. Analytical problem | 139 |
| 2.4.2. Some peculiarities of Y geochemistry in the environment | 139 |
| 2.4.3. Estimation of coal Clarke values of Y | 140 |
| 2.4.4. New estimations | 140 |
| 2.4.5. Some coals enriched in Y | 141 |
| 2.4.6. Coal inclusions | 143 |
| 2.4.7. Modes of occurrence | 144 |
| 2.4.8. Factors controlling the Y distribution | 147 |
| 2.4.9. Genetic topics | 149 |
| 2.4.10. Behaviour of Y in coal combustion | 151 |
| 2.4.11. Summary | 151 |
| 2.5. Lanthanum | 152 |
| 2.5.1. Some peculiarities of La geochemistry in the environment | 152 |
| 2.5.2. Estimation of coal Clarke values of La | 153 |
| 2.5.3. New estimations | 154 |
| 2.5.4. Some coals enriched in La | 156 |
| 2.5.5. Coal inclusions | 157 |
| 2.5.6. Modes of occurrence | 157 |
| 2.5.7. Factors controlling the La distribution | 162 |
| 2.5.8. Genetic topics | 165 |
| 2.5.9. Behaviour of La in coal combustion | 167 |
| 2.5.10. Summary | 168 |
| 2.6. Cerium | 168 |
| 2.6.1. Some peculiarities of Ce geochemistry in the environment | 168 |
| 2.6.2. Estimation of coal Clarke values of La | 170 |
| 2.6.3. New estimations | 171 |
| 2.6.4. Some coals enriched in Ce | 172 |
| 2.6.5. Coal inclusions | 173 |
| 2.6.6. Modes of occurrence | 174 |
| 2.6.7. Factors controlling the Ce distribution | 177 |
| 2.6.8. Genetic topics | 179 |
| 2.6.9. Behaviour of Ce in coal combustion | 181 |

| | |
|---|------------|
| 2.6.10. Summary | 183 |
| 2.7. Others LREE: Pr, Nd, Sm, Eu | 183 |
| 2.7.1. LREE in peats | 183 |
| 2.7.2. Estimation of coal Clarke values of LREE | 184 |
| 2.7.3. New estimations | 186 |
| 2.7.4. Regional coal affinity indexes | 186 |
| 2.7.5. Some coals enriched in LREE | 188 |
| 2.7.6. Coal inclusions | 190 |
| 2.7.7. Modes of occurrence | 190 |
| 2.7.8. Factors controlling the LREE distribution | 195 |
| 2.7.9. Genetic topics | 197 |
| 2.7.10. Behaviour of LREE in coal combustion | 199 |
| 2.7.11. Summary | 201 |
| 2.8. HREE: Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu | 201 |
| 2.8.1. Estimation of coal Clarke values of HREE | 202 |
| 2.8.2. New estimations | 204 |
| 2.8.3. Regional coal affinity indexes | 204 |
| 2.8.4. Some coals enriched in HREE | 206 |
| 2.8.5. Coal inclusions | 208 |
| 2.8.6. Modes of occurrence | 208 |
| 2.8.7. Factors controlling the HREE distribution | 211 |
| 2.8.8. Genetic topics | 212 |
| 2.9. Ytterbium | 212 |
| 2.9.1. Some peculiarities of Yb geochemistry in the environment | 212 |
| 2.9.2. Estimation of coal Clarke values of Yb | 212 |
| 2.9.3. New estimations | 213 |
| 2.9.4. Some coals enriched in Yb | 214 |
| 2.9.5. Coal inclusions | 216 |
| 2.9.6. Modes of occurrence | 217 |
| 2.9.7. Factors controlling the Yb distribution | 220 |
| 2.9.8. Genetic topics | 222 |
| 2.9.9. Behaviour of Yb in coal combustion | 222 |
| 2.9.10. Summary | 223 |
| 2.10. Gallium | 223 |
| 2.10.1. Some peculiarities of Ga geochemistry in the environment | 224 |
| 2.10.2. Estimation of coal Clarke values of Ga | 225 |
| 2.10.3. New estimations | 225 |
| 2.10.4. Some coals enriched in Ga | 227 |
| 2.10.5. Coal inclusions | 229 |
| 2.10.6. Modes of occurrence | 230 |
| 2.10.7. Factors controlling the Ga distribution | 240 |
| 2.10.8. Genetic topics | 248 |
| 2.10.9. Behaviour of Ga in coal combustion | 251 |
| 2.10.10. Summary | 252 |
| 2.11. Germanium | 253 |
| Chapter 3. Cation- and anionproducing lithophiles with changing valency: Ti, Zr, Hf, Th, Sn, V, Nb, Ta, Mo, W, U, Re | 257 |
| 3.1. Titanium | 257 |
| 3.1.1. Some peculiarities of Ti geochemistry in the environment | 257 |
| 3.1.2. Estimation of coal Clarke values of Ti | 261 |
| 3.1.3. New estimations | 261 |
| 3.1.4. Some coals enriched in Ti | 262 |
| 3.1.5. Coal inclusions | 264 |
| 3.1.6. Modes of occurrence | 265 |
| 3.1.7. Factors controlling the Ti distribution | 272 |
| 3.1.8. Genetic topics | 276 |
| 3.1.9. Behaviour of Ti in coal combustion | 279 |
| 3.1.10. Summary | 281 |
| 3.2. Zirconium | 282 |

| | |
|---|-----|
| 3.2.1. Some peculiarities of Zr geochemistry in the environment | 282 |
| 3.2.2. Estimation of coal Clarke values of Zr | 284 |
| 3.2.3. New estimations | 284 |
| 3.2.4. Some coals enriched in Zr | 285 |
| 3.2.5. Coal inclusions | 289 |
| 3.2.6. Modes of occurrence | 289 |
| 3.2.7. Factors controlling the Zr distribution | 293 |
| 3.2.8. Genetic topics | 298 |
| 3.2.9. Behaviour of Zr in coal combustion | 301 |
| 3.2.10. Summary | 303 |
| 3.3. Hafnium | 304 |
| 3.3.1. Some peculiarities of Hf geochemistry in the environment | 304 |
| 3.3.2. Estimation of coal Clarke values of Hf | 305 |
| 3.3.3. New estimations | 306 |
| 3.3.4. Some coals enriched in Hf | 307 |
| 3.3.5. Coal inclusions | 308 |
| 3.3.6. Modes of occurrence | 309 |
| 3.3.7. Factors controlling the Hf distribution | 311 |
| 3.3.8. Genetic topics | 313 |
| 3.3.9. Behaviour of Zr in coal combustion | 315 |
| 3.3.10. Summary | 315 |
| 3.4. Thorium | 316 |
| 3.5. Tin | 317 |
| 3.5.1. Some peculiarities of Sn geochemistry in the environment | 318 |
| 3.5.2. Estimation of coal Clarke values of Sn | 318 |
| 3.5.3. New estimations | 319 |
| 3.5.4. Some coals enriched in Sn | 320 |
| 3.5.5. Coal inclusions | 321 |
| 3.5.6. Modes of occurrence | 322 |
| 3.5.7. Factors controlling the Sn distribution | 325 |
| 3.5.8. Genetic topics | 327 |
| 3.5.9. Behaviour of Sn in coal combustion | 328 |
| 3.5.10. Summary | 329 |
| 3.6. Vanadium | 330 |
| 3.7. Niobium | 332 |
| 3.7.1. Some peculiarities of Nb geochemistry in the environment | 332 |
| 3.7.2. Estimation of coal Clarke values of Nb | 333 |
| 3.7.3. New estimations | 333 |
| 3.7.4. Some coals enriched in Nb | 334 |
| 3.7.5. Coal inclusions | 336 |
| 3.7.6. Modes of occurrence | 336 |
| 3.7.7. Factors controlling the Nb distribution | 338 |
| 3.7.8. Genetic topics | 340 |
| 3.7.9. Behaviour of Nb in coal combustion | 341 |
| 3.7.10. Short summary | 341 |
| 3.8. Tantalum | 341 |
| 3.8.1. Some peculiarities of Ta geochemistry in the environment | 342 |
| 3.8.2. Estimation of coal Clarke values of Nb | 342 |
| 3.8.3. New estimations | 343 |
| 3.8.4. Some coals enriched in Ta | 343 |
| 3.8.5. Coal inclusions | 344 |
| 3.8.6. Modes of occurrence | 345 |
| 3.8.7. Factors controlling the Ta distribution | 348 |
| 3.8.8. Genetic topics | 349 |
| 3.8.9. Behaviour of Ta in coal combustion | 350 |
| 3.8.10. Short summary | 351 |
| 3.9. Molybdenum | 351 |
| 3.10. Tungsten | 353 |
| 3.10.1. Some peculiarities of W geochemistry in the environment | 353 |
| 3.10.2. Estimation of coal Clarke values of W | 355 |

| | |
|---|------------|
| 3.10.3. New estimations | 355 |
| 3.10.4. Some coals enriched in W | 356 |
| 3.10.5. Coal inclusions | 359 |
| 3.10.6. Modes of occurrence | 359 |
| 3.10.7. Factors controlling the Ta distribution | 361 |
| 3.10.8. Genetic topics | 363 |
| 3.10.9. Behaviour of W in coal combustion | 366 |
| 3.10.10. Summary | 367 |
| 3.11. Uranium | 368 |
| 3.12. Rhenium | 372 |
| 3.12.1. Re in coals of Uzbekiastan, Russia, and Ukraine | 372 |
| 3.12.2. Estiimation of coal Clarke values of Re | 372 |
| 3.12.3. Re-bearing "lignites" of the Spain | 373 |
| 3.12.4. Re in uranium-coal infiltration deposits | 374 |
| 3.12.5. Modes of occurrence | 375 |
| 3.12.6. Behaviour of Re in coal combustion | 376 |
| 3.12.7. Short summary | 376 |
| Chapter 4. Typical anionproducing lithophiles: B, P, F, Cl, Br, I | 378 |
| 4.1. Boron | 378 |
| 4.2. Phosphorus | 378 |
| 4.3. Fluorine | 380 |
| 4.4. Chlorine | 382 |
| 4.5. Bromine | 384 |
| 4.5.1. Analytical problem | 385 |
| 4.5.2. Some peculiarities of Br geochemistry in the environment | 386 |
| 4.5.3. Estiimation of coal Clarke values of Br | 387 |
| 4.5.4. New estimations | 389 |
| 4.5.5. Some coals enriched in Br | 389 |
| 4.5.6. Modes of occurrence | 390 |
| 4.5.7. Factors controlling the Br distribution | 391 |
| 4.5.8. Genetic topics | 395 |
| 4.5.9. Behaviour of Re in coal combustion | 397 |
| 4.5.10. Short summary | 398 |
| 4.6. Iodine | 399 |
| 4.6.1. Some peculiarities of I geochemistry in the environment | 400 |
| 4.6.2. Estiimation of coal Clarke values of I | 400 |
| 4.6.3. New estimations | 401 |
| 4.6.4. Modes of occurrence | 402 |
| 4.6.5. Genetic topics | 402 |
| 4.6.6. Environmental topics | 403 |
| 4.6.7. Short summary | 403 |
| Chapter 5. Metals-sulphophiles: Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, In, Pb, Bi | 404 |
| 5.1. Copper | 405 |
| 5.2. Silver | 407 |
| 5.2.1. Some peculiarities of Ag geochemistry in the environment | 407 |
| 5.2.2. Estiimation of coal Clarke values of Ag | 410 |
| 5.2.3. New estimations | 410 |
| 5.2.4. Some coals enriched in Ag | 412 |
| 5.2.5. Coal inclusions | 415 |
| 5.2.6. Modes of occurrence | 416 |
| 5.2.7. Factors controlling the Ag distribution | 418 |
| 5.2.8. Genetic topics | 421 |
| 5.2.9. Behaviour of Ag in coal combustion | 422 |
| 5.2.10. Short summary | 423 |
| 5.3. Gold | 424 |
| 5.3.1. Some peculiarities of Au geochemistry in the environment | 425 |
| 5.3.2. Estiimation of coal Clarke values of Au | 429 |
| 5.3.3. New estimations | 430 |

| | |
|--|------------|
| 5.3.4. Some coals enriched in Au | 431 |
| 5.3.5. Coal inclusions | 436 |
| 5.3.6. Modes of occurrence | 436 |
| 5.3.7. Factors controlling the Au distribution | 440 |
| 5.3.8. Genetic topics | 442 |
| 5.3.9. Gold in ash wastes | 448 |
| 5.3.10. Short summary | 449 |
| 5.4. Zinc | 450 |
| 5.5. Cadmium | 451 |
| 5.6. Mercury | 452 |
| 5.7. Indium | 453 |
| 5.7.1. Some peculiarities of In geochemistry in the environment | 454 |
| 5.7.2. Estimation of coal Clarke values of In | 455 |
| 5.7.3. New estimations | 455 |
| 5.7.4. Distribution and modes of occurrence | 456 |
| 5.7.5. Behaviour of In in coal combustion | 456 |
| 5.7.6. Short summary | 457 |
| 5.8. Lead | 457 |
| 5.9. Bismuth | 459 |
| Chapter 6. Nonmetals-sulphophiles: As, Sb, Se, Te | 461 |
| 6.1. Arsenic | 461 |
| 6.2. Antimony | 464 |
| 6.3. Selenium | 465 |
| 6.4. Tellurium | 466 |
| 6.4.1. Some peculiarity of Te geochemistry | 466 |
| 6.4.2. Preliminary estimation of coal Clarke values of Te | 466 |
| 6.4.3. Behaviour of Te in coal combustion | 467 |
| 6.4.4. Short summary | 468 |
| Chapter 7. Elements-siderophiles: Cr, Mn, Co, Ni, PGE | 469 |
| 7.1. Chromium | 469 |
| 7.2. Manganese | 470 |
| 7.3. Cobalt | 472 |
| 7.4. Nickel | 473 |
| 7.5. PGE | 476 |
| 7.5.1. Some peculiarities of PGE geochemistry in the environment | 476 |
| 7.5.2. Contents and estimation of coal Clarke values of PGE | 477 |
| 7.5.3. Genetic topics | 485 |
| Conclusion | 488 |
| References | 493 |
| Contents | 533 |

Научное издание

**Яков Эльевич Юдович
Марина Петровна Кетрис**

ЦЕННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ-ПРИМЕСИ В УГЛЯХ

Рекомендовано к изданию
Ученым советом Института геологии Коми НЦ
и НИСО УрО РАН

Редактор **Ю.Б. Корнилов**
Технический редактор **Е.М. Бородулина**
Корректоры **Г.Н. Старкова, Н.В. Каткова**
Компьютерная верстка **О.С. Николаевой, Е.О. Гусевой**

ЛР № 020764 от 24.04.98 г.

НИСО УрО РАН № 5(06)–221. Сдано в набор 30.06.06. Подписано в печать 08.11.06.
Формат 70×100 1/16. Бумага типографская. Печать офсетная. Усл. печ. л. 43,54.
Уч.-изд. л. 47,5. Тираж 300. Заказ 217.

Оригинал-макет изготовлен в РИО УрО РАН.
620219, Екатеринбург, ГСП-169, ул. Первомайская, 91.

Отпечатано в типографии
«Уральский центр академического обслуживания».
620219, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91.